Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

160. BAND, 2. HEFT

MIT 25 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. FEBRUAR 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 160 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen Seite

Mutschin, A., und **K. Maennchen,** Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen. 2. Mitteilung. Alkalidiphosphate. Mit 14 Textabbildungen 81

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey,** Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Colorimetric Reagent for the Micro-Determination of Uranium. With 1 Figure in the text 98

Rockenbauer, W., and **M. Brandenstein,** Eine Methode zur spektrographischen Bestimmung von Selen. Mit 2 Textabbildungen 104

Rao, G. Gopala, and **T. P. Sastri,** Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part I. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS); Cerimetric Determination of Iron (II) and Ferrocyanide . . . 109

Rao, G. Jagga, K. Bhaskara Rao and **G. Gopala Rao,** Volumetric Determination of Mercury (I) with Permanganate 115

Gowda, H. S., K. Bhaskara and **G. Gopala Rao,** Vanadametry. Determination of Hydroxylamine; Use of Copper Sulphate as Catalyst 117

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem analytischen Laboratorium der Firma Zschimmer & Schwarz, Oberlahnstein und aus der Firma E. Leitz GmbH, Wetzlar

Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen

2. Mitteilung

Alkalidiphosphate

Von

A. Mutschin und K. Maennchen

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. September 1957)

In der ersten Mitteilung[11] wurden vor allem die Spektren verschiedener Natriumorthophosphate im NaCl- und KBr-Bereich beschrieben. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit den Spektren der Natrium- und Kaliumdiphosphate im NaCl-, KBr- und CsBr-Bereich.

Laforgue-Kantzer[10] fand im Spektrum von $Na_4P_2O_7$ eine starke Bande bei 1088 K (9,19 μ) und beim $Na_2H_2P_2O_7$ eine charakteristische Absorption bei 1076 K (9,29 μ).

Corbridge u. Lowe[5a,b,c] haben die Spektren von $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_4P_2O_7$, $Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$ und $K_4P_2O_7$ nur im NaCl-Bereich aufgenommen. Beim Tetranatriumdiphosphat finden sie die stärkste Bande im Gebiet von 1170—1060 K (8,55—9,43 μ) mit gewöhnlich 2 unvollständig aufgelösten Spitzen. Weitere Absorptionen erwähnen sie in den Gebieten 1045—970 K (9,57—10,31 μ), aus einer Bande und meist 2 Spitzen bestehend, 940—870 K (10,64—11,49 μ) mit einer starken Bande und öfters mehreren Spitzen und schließlich 735—690 K (13,61 bis 14,49 μ) mit einer Bande mittlerer Intensität und nur einer Spitze. Beim Dinatriumdiphosphat beschreiben sie ähnliche Absorptionen wie beim Tetranatriumdiphosphat und einige weitere Banden.

Apparatur. Wir nahmen die Absorptionsspektren ausschließlich mit einem vollautomatischen Leitz Infrarot-Spektrographen auf.

Methodik. Die Natrium- oder Kaliumdiphosphate wurden stets in KBr eingebettet. Nur die freie Diphosphorsäure wurde vor der Aufnahme in CS_2 verteilt. In den Bereichen 1—15 μ (NaCl), 15—25 μ (KBr) und 25—40 μ (CsBr) wurden meist dieselben Preßlinge verwendet. Sie enthielten etwa 0,01 Millimol oder ungefähr 3—6 mg Diphosphat in 1000 mg KBr. Preßlinge mit besonderen Mischungsverhältnissen werden jeweils besonders genannt. Die Preßtechnik geht auf die Arbeiten von Schiedt[14a,b] sowie Stimson u. O'Donnell[15] zurück.

Zur Wellenlängeneichung wurden charakteristische Absorptionsbanden von atmosphärischem CO_2 und H_2O-Dampf, Trichlorbenzol und Polystyrol benutzt. Die Eichwellenlängen für Prismenspektrographen können der Tabelle von Plyler und Peters[4a] entnommen werden.

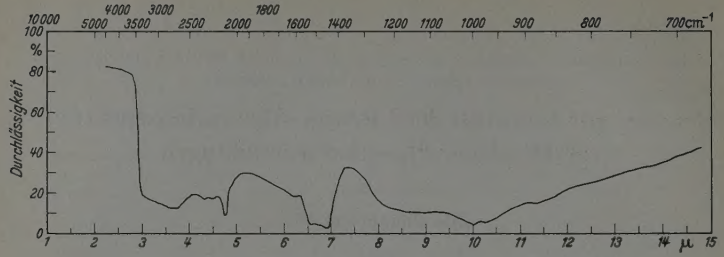

Abb. 1. Ultrarotspektrum von Diphosphorsäure, p.a. in CS_2 (NaCl-Bereich)

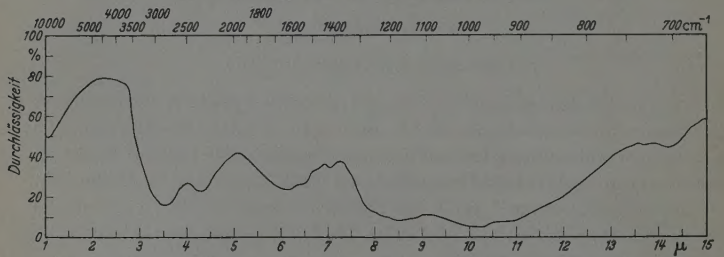

Abb. 2. Ultrarotspektrum von Mononatriumdiphosphat, $NaH_3P_2O_7$, techn. (NaCl-Bereich)

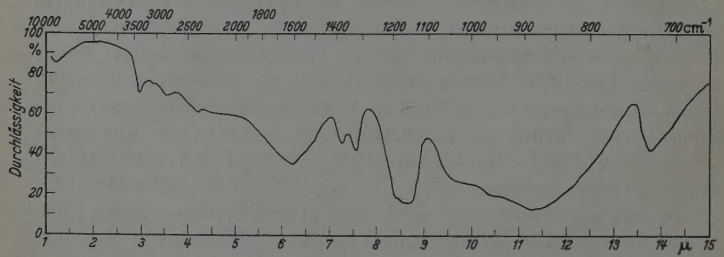

Abb. 3. Ultrarotspektrum von Dinatriumdiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$, techn. (NaCl-Bereich)

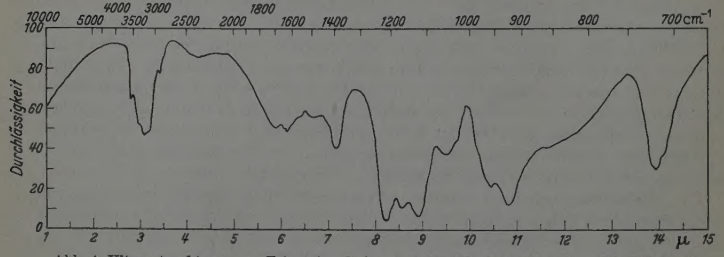

Abb. 4. Ultrarotspektrum von Trinatriumdiphosphat, $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$, techn. (NaCl-Bereich)

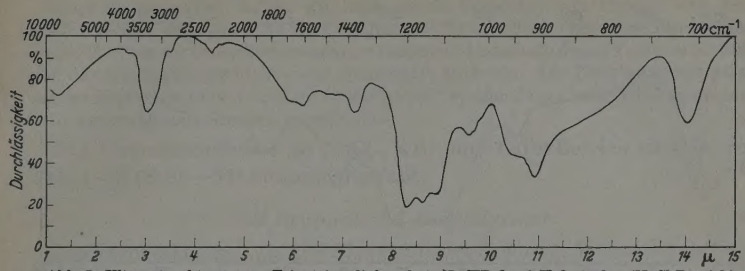

Abb. 5. Ultrarotspektrum von Trinatriumdiphosphat, $Na_3HP_2O_7 \cdot 9\ H_2O$, techn. (NaCl-Bereich)

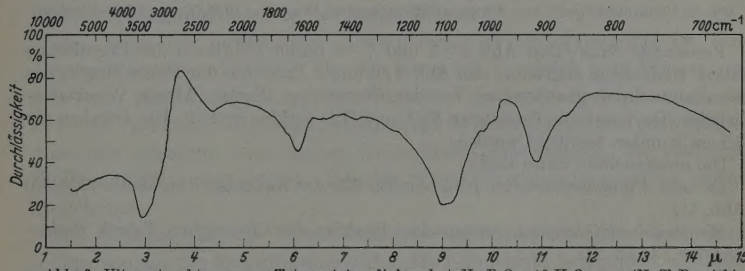

Abb. 6. Ultrarotspektrum von Tetranatriumdiphosphat $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$, p.a. (NaCl-Bereich)

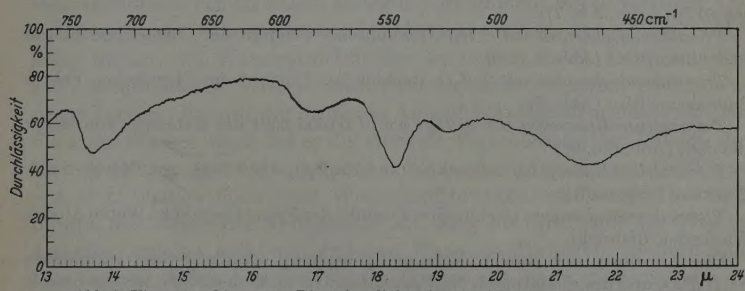

Abb. 7. Ultrarotspektrum von Dinatriumdiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$, techn. (KBr-Bereich)

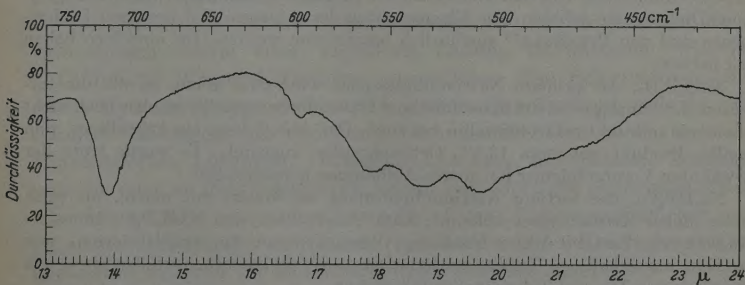

Abb. 8. Ultrarotspektrum von Trinatriumdiphosphat, $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$, techn. (KBr-Bereich)

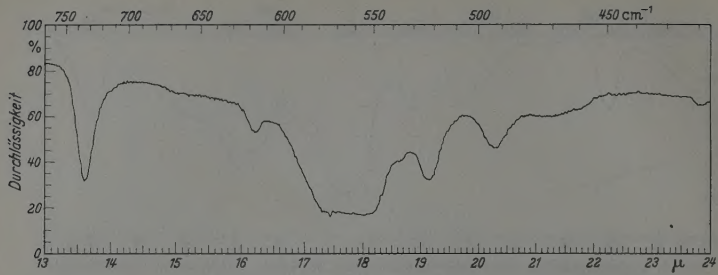

Abb. 9. Ultrarotspektrum von Tetranatriumdiphosphat, $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$, p.a. (KBr-Bereich)

Verwendete Salze. Den Abb. 2—5 und 7—8 liegen Fabrikate der Chemischen Fabrik Budenheim zugrunde, den Abb. 1, 6 und 9 Produkte der Firma Merck; das Tetrakaliumdiphosphat stammt von den Chemischen Werken Albert, Wiesbaden-Biebrich. Die jeweiligen Gehalte an P_2O_5 und H_2O wurden geprüft. Die Angaben der Firmen konnten bestätigt werden.

Die untersuchten Salze sind:

Di- oder Pyrophosphorsäure p.a., (Artikel 620 des Kataloges von Merck 1955/56) (Abb. 1);

Mononatriumdiphosphat, (technisches Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim/Rh.) (Abb. 2);

Dinatriumdiphosphat, (technisches Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim/Rh.) (Abb. 3 u. 7);

Trinatriumdiphosphat mit 1 H_2O, (technisches Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim/Rh.) (Abb. 4 u. 8);

Trinatriumdiphosphat mit 9 H_2O, (technisches Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim/Rh.) (Abb. 5);

Tetranatriumdiphosphat mit 10 H_2O p.a., (Artikel 6591 des Kataloges von Merck 1955/56) (Abb. 6 u. 9);

Tetranatriumdiphosphat, wasserfrei, (aus $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$, p.a. Merck durch Trocknen hergestellt);

Tetrakaliumdiphosphat, (technisches Produkt der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich).

Die Annahme nur zweier Natriumdiphosphate, nämlich des sekundären $Na_2H_2P_2O_7$ und des quaternären $Na_4P_2O_7$ entspricht nicht mehr dem letzten Stande unserer Kenntnisse von den kondensierten Phosphaten, zu denen auch die Pyro- oder Diphosphate gehören. Die Eigenschaften der primären und tertiären Diphosphate sind von Prengle[13] ausführlich beschrieben worden. Im einzelnen heben wir hervor:

$NaH_3P_2O_7$, das primäre Natriumdiphosphat wird zwar genau so wie die tertiären Natriumsalze bereits in technischem Maßstabe hergestellt, ist aber noch nicht chemisch rein und makrokristallin bekannt. Der Abb. 2 liegt ein kristallines, rein weißes Produkt mit etwa 16,5% Orthophosphat zugrunde. Es wurde trotz der erwähnten Verunreinigung für unsere Aufnahmen herangezogen.

$Na_3HP_2O_7$, das tertiäre Natriumdiphosphat ist sowohl mit einem, als auch neun Molen Kristallwasser bekannt. Zum Unterschied vom $NaH_3P_2O_7$ ist es im wasserfreien Zustand nicht beständig. Versucht man die kristallisierten, rein weißen, wasserhaltigen Trinatriumdiphosphate zu entwässern, zerfallen sie in ein Gemisch von Di- und Tetranatriumdiphosphat.

$Na_4P_2O_7$ wasserfrei, haben wir nach einem Vorschlag von DUVAL[6] aus dem kristallisierten $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ hergestellt. Er empfiehlt, bei einer Temperatur über 156° C bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Unterhalb dieser Temperatur läßt sich das Kristallwasser nicht mehr quantitativ entfernen. Die Zersetzungstemperatur des $Na_4P_2O_7$ liegt erst bei 825° C. Einige 100° spielen daher beim Trocknen innerhalb der erwähnten Grenzen keine Rolle.

Die Versuchsergebnisse im NaCl-, KBr- und CsBr-Bereich sind in den Tab. 1—3 (S. 86—87) zusammengefaßt.

OH-Gruppen und Kristallwasser

Die unvollständige Tab. 4 (S. 87) zeigt in der Kolonne „Wasserdampf" die bekannten Maxima der Valenzschwingungsbanden ν_1 und ν_3, als auch der Knickschwingungsbande ν_2 des *freien* Wassers.

Die Lage der erwähnten Absorptionsschwingungsbanden ist vom Aggregatzustand abhängig. Das Eis weist im Vergleich zum Wasser und erst recht zum Wasserdampf die stärkste Verschiebung der Banden auf. Bei der Valenzschwingung ν_3 nimmt die Wellenlänge vom gasförmigen über den flüssigen zum festen, kristallinen Zustand zu, die reziproke Wellenzahl K natürlich ab. Bei der Knickschwingung ν_2 ist es gerade umgekehrt.

Als Ursache für die Verschiebungen sind Wasserstoffbrücken anzusehen, welche die Schwingungen der H_2O-Moleküle behindern. Je mehr Wasserstoffbrücken an einem Molekül vorkommen, um so stärkere Verschiebungen der Absorptionsbanden sind zu erwarten. Jedes Molekül H_2O kann bis zu vier Wasserstoffbrücken ausbilden, da es nicht nur über 2 Wasserstoffatome, sondern auch zwei sogenannte einsame Elektronenpaare verfügt. Eis mit der größeren Anzahl Wasserstoffbrücken vor dem flüssigen Wasser, muß daher die stärkste Verschiebung der Valenz- und Knickschwingungsbanden gegenüber Wasserdampf aufweisen. Im Wasser von 0° C bleiben noch viele Wasserstoffbrücken erhalten[12]. Ihre Zahl nimmt mit steigender Temperatur ab. Erst im Spektrum des Wasserdampfes, welcher nicht nur frei von Wasserstoffbrücken, sondern auch von van der Waalschen Kräften ist, können die Absorptionsmaxima des *freien* Wassers gemessen werden.

Die OH-Gruppe mit einem Wasserstoffatom und drei einsamen Elektronenpaaren sowie einer negativen Ladung ist imstande, wie das H_2O-Molekül Wasserstoffbrücken auszubilden. Die Schwingungen der *freien* Hydroxylgruppe sind nur im gasförmigen Zustand, oder in verdünnten Lösungen mit unpolaren Lösungsmitteln zu beobachten. In konzentrierten Lösungen, ebenso in Lösungen mit polaren Lösungsmitteln, oder im festen Aggregatzustand behindern die elektrostatischen Anziehungskräfte (wegen des Ionencharakters), Wasserstoffbrücken und gegebenenfalls zwischenmolekulare (van der Waalsche) Kräfte der dichter gepackten Moleküle die Entfaltung freier Schwingungen.

Tabelle 1. *UR-Absorptionsmaxima vom primären bis zum quaternären Natriumdiphosphat und quaternären Kaliumdiphosphat im Natriumchloridbereich*

Untersuchtes Salz	K	μ	% A	Untersuchtes Salz	K	μ	% A
$NaH_3P_2O_7$ mit	2833	3,53	84	$Na_2H_2P_2O_7$	3367	2,97	30
16,5% NaH_2PO_4	2358	4,24	76	technisch	2833	3,53	31
technisch	2294	4,36	77	(vgl. Abb. 3,	2385	4,19	40
(vgl. Abb. 2,	1613	6,20	77	S. 82)	1616	6,19	45
S. 82)	1393	7,18	66		1385	7,22	55
	1168	8,56	92		1328	7,53	59
	978	10,22	95		1190	8,40	81
	916	10,92	92		1157	8,64	85
	730	13,70	55		1021	9,79	74
	705	14,18	58		958	10,43	80
					890	11,24	88
					862	11,33	87
					727	13,75	57
$Na_3HP_2O_7$ mit	3571	2,80	35	$Na_3HP_2O_7$ mit	3333	3,00	33
1 H_2O	3356	2,98	48	9 H_2O	2890	3,46	8
technisch	3247	3,08	53	technisch	2315	4,32	8
(vgl. Abb. 4,	2924	3,42	23	(vgl. Abb. 5,	1689	5,92	31
S. 82)	2857	3,50	15	S. 83)	1626	6,15	33
	2347	4,26	15		1374	7,28	37
	1706	5,86	50		1200	8,33	81
	1634	6,12	52		1159	8,63	79
	1401	7,14	60		1121	8,92	75
	1387	7,21	59		1042	9,60	48
	1221	8,19	95		962	10,39	56
	1171	8,54	90		917	10,90	67
	1124	8,90	94		713	14,03	41
	1053	9,50	63				
	955	10,47	80				
	921	10,85	90				
	716	13,95	70				
$Na_4P_2O_7$ mit	3401	2,94	86	$Na_4P_2O_7$ mit	1159	8,63	95
10 H_2O p.a.	3226	3,10	82	10 H_2O p.a.	1124	8,90	95
(vgl. Abb. 6,	2288	4,37	36	5,76 mg/	1031	9,70	76
S. 83)	1645	6,08	55	1 g KBr	988	10,12	76
	1110	9,01	81		917	10,90	92
	1093	9,15	79		735	13,6	75
	1021	9,79	46				
	992	10,09	40				
	915	10,93	60				
	865	11,56	38				
$Na_4P_2O_7$	1147	8,72	100	$K_4P_2O_7$	1136	8,80	95
wasserfrei p. a.	1029	9,72	80	wasserfrei,	1081	9,25	83
	987	10,13	82	technisch	1019	9,81	75
	917	10,9	96	5,76 mg/	976	10,25	72
	734	13,62	81	1 g KBr	885	11,30	90
					700	14,27	68

Tabelle 2. *UR-Absorptionsmaxima vom sekundären bis zum quaternären Natrium- und quaternären Kaliumdiphosphat im Kalium-Bromid-Bereich*

Untersuchtes Salz	K	μ	% A	Untersuchtes Salz	K	μ	% A
$Na_2H_2P_2O_7$	733	13,63	52	$Na_3HP_2O_7$ mit	717	13,95	68
technisch	588	17,00	36	1 H_2O,	597	16,74	25
(vgl. Abb. 7,	546	18,30	58	technisch	585	17,09	58
S. 83)	522	19,15	43	(vgl. Abb. 8,	553	18,08	67
	464	21,55	57	S. 83)	524	19,08	66
$Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$	734	13,62	81	$K_4P_2O_7$	695	14,4	74
p. a.	617	16,21	61	technisch	592	16,9	73
(vgl. Abb. 9,	565	17,7	>87	5,76 mg/	545	18,35[2]	89
S. 84)	523	19,13	76	1 g KBr	502	19,92	75
	493	20,27	66		467	21,45	70
	457	21,88	49		416	24,0	56
	420	23,82	61				
$Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$	736	13,58	75				
p. a.	617	16,21	62				
5,76 mg/	578	17,3	85				
1 g KBr	564	17,73	87				
	523	19,13	69				
	493	20,27	61				
	457	21,88	45				
	360	27,78	61				

Tabelle 3. *UR-Absorptionsmaxima vom quaternären Natrium- und quaternären Kaliumdiphosphat im Caesiumbromid-Bereich*

Untersuchtes Salz	K	μ	% A	Untersuchtes Salz	K	μ	% A
$Na_4P_2O_7$ mit 10 H_2O	360,3	27,75	50	$K_4P_2O_7$ wasser-	keine Banden		
p. a.	344,8	29	45	frei,			
5,76 mg/	337,8	29,6	46	technisch			
1 g KBr	326,8	30,6	49				
	318,5	31,4	46				
	310,4	32,2	45				

Anmerkung. Der CsBr-Bereich weist eine Grenzwellenlänge von 40 μ (250 K) auf. Theoretisch könnte man den Bereich von 1—40 μ mit nur einem, nämlich dem CsBr-Prisma umfassen. Um höchste Auflösung, womöglich bei jeder Wellenlänge zu erreichen, ist der Einsatz verschiedener anderer Prismen erforderlich. Es hat sich eingebürgert für den Bereich von 1—15 μ (10000—666,7 K) Natriumchlorid-, von 15—25 μ (666,7—400 K) Kaliumbromid- und von 25—40 μ (400—250 K) Caesiumbromid-Prismen zu verwenden[4a].

Tabelle 4. *Ultrarotspektrum der drei Aggregatzustände des H_2O*[4b] (Auszug)

Deutung	Wasserdampf		Wasser		Eis	
	μ	K	μ	K	μ	K
ν_3	2,663	3755,8	2,95	3390	3,07	3256
ν_1	2,8	—	—	—	—	—
ν_2	6,269	1595,0	6,10	1640	6,08	1644

Es gibt einen kontinuierlichen Übergang von freien zu den am stärksten durch die Wasserstoffbrückenbildung behinderten OH-Gruppen[9]. Je näher ein zweites Sauerstoffatom (oder ein Stickstoff- bzw. Fluoratom) dem Hydroxylgruppenwasserstoffatom rückt, um so beweglicher wird es an seinem Sauerstoffatom. Im Grenzfall gehen die Eigenschaften des OH-Gruppenwasserstoffatoms verloren, denn es wird sauer.

Die Valenz- und Knickschwingungen der Hydroxylgruppe werden ganz besonders durch die Wasserstoffbrückenbindungen beeinflußt. Je fester die Brückenbindungen sind, um so langwelliger erscheinen die zugehörigen Valenzschwingungsbanden, während die Wellenzahlen natürlich um so kleiner ausfallen müssen. Bei den Knickschwingungen ist es gerade umgekehrt. Man kann daher anhand der jeweiligen Lage der Absorptionsmaxima, z. B. der OH-Valenzschwingungen saure Salze, saure und neutrale Salzhydrate von einander unterscheiden.

Tabelle 5. *OH-Schwingungen in neutralen und sauren Phosphaten und Diphosphaten*

Schwingungsart	μ	K	Autoren
Valenzschwingungen in Hydraten	2,9 — 3,5	3448—2857	Corbridge u. Lowe[5a,b]
	2,9 — 3,53	3448—2833	unsere Messungen
Valenzschwingungen in sauren Salzen	3,5 — 3,95	2857—2532	Corbridge u. Lowe[5a,b]
	3,7 — 3,91	2703—2558	Bellamy u. Beecher[2a,b]
	3,42— 3,57	2924—2801	unsere Messungen
Knickschwingungen in Hydraten	5,95— 6,20	1681—1613	Corbridge u. Lowe[5a,b]
	5,86— 6,35	1706—1575	unsere Messungen
Knickschwingungen in sauren Salzen	7,3 — 8,7	1370—1149	Corbridge u. Lowe[5a,b]
	7,14— 8,20	1401—1220	Bellamy u. Beecher[2a,b]
	7,14— 8,7	1401—1149	unsere Messungen
	10,7 —12,0	935—833	Corbridge u. Lowe[5a,b]
	9,52—11,75	1050—851	Bellamy u. Beecher[2a,b]
	10,0 —11,70	1000—855	unsere Messungen

Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen auf die OH-Valenz- und Knickschwingungen bei sauren und neutralen Phosphaten (Diphosphaten) mit und ohne Kristallwasser ist aus den μ- oder K-Werten der Tab. 5 ersichtlich. An den weiter verschobenen Absorptionsbanden kann man die sauren von den neutralen Salzen gut unterscheiden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit saurer OH-Gruppen und Kristallwasser in ein und derselben Salzmolekel können mehrere Valenz- und Knickschwingungen auftreten, weil mehrere verschieden starke H-Brückenbindungen nebeneinander vorkommen. Es können sogar Überlagerungen eintreten.

Im ungefähren Bereich von 8 μ (1250 K) bis 15 μ (666,7 K) ist die Zuordnung von OH-Knickschwingungen schwierig, da Überlappungen mit PO- und POP-Absorptionsbanden möglich sind.

Die OH-Valenzschwingungsbanden des freien Wassers bei 2,66 und 2,8 μ sind öfters in den Spektren der neutralen, kristallwasserhaltigen Salze in die Gegend von 3 μ verschoben, wo sie häufig als eine einzige starke Absorption erscheinen.

Im Spektrum der Orthophosphorsäure[11] findet man die OH-Valenzschwingungsbande bei 3,56 μ (2809 K), dagegen im neutralen Trinatriumphosphat mit 12 H_2O bei 2,98 μ (3356 K). Die stärkste Verschiebung unter dem Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen findet man im UR-Spektrum der Diphosphorsäure (siehe Abb. 1) mit 3,7 μ (2703 K). Im Mononatriumdiphosphat (siehe Abb. 2) liegt die korrespondierende Absorption bei 3,53 μ (2833 K) und nimmt über das Di-, Tri- zum Tetranatriumdiphosphat mit 10 H_2O folgerichtig ab, wo in der Abb. 6 zwei Spitzen bei 2,94 μ (3401 K) und 3,10 μ (3226 K) vorliegen.

Besondere Erwähnung verdienen die Banden im Gebiet von 4,1 μ (2439 K) bis 4,5 μ (2222 K). Die mögliche Absorption der Kohlensäure bei 4,25 μ (2349,3 K) spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Bellamy[2a] vermutet, daß saure Phosphorverbindungen im Bereich von 4,0 μ (2500 K) bis 6,25 μ (1600 K) flache Absorptionen liefern. Es empfiehlt sich zunächst zwei engere Gebiete aus dem Gesamtbereich abzutrennen, nämlich 4,1—4,5 μ und 5,8—6,4 μ. Aus Tab. 5 ist bereits ersichtlich, daß im Gebiet von 5,86 μ (1706 K) bis 6,35 μ (1575 K) OH-Knickschwingungsbanden vorkommen. Das Gebiet von 4,1—4,5 μ zeigt mitunter eine oder zwei ausgeprägte, auch ineinander übergehende Absorptionen mit scharfen oder auch flachen Maxima. Anhand der Tab. 6 kann man beweisen, daß es sich hier um Oberschwingungen (Oktaven) von PO-Valenzschwingungen aus dem Gebiet von 8,40 μ (1190 K) bis 9,0 μ (1110 K) der sauren Diphosphate einschließlich der Diphosphorsäure handelt. Zwischen den berechneten und den gefundenen μ-(K-)Werten der Tab. 6 besteht eine sehr gute Übereinstimmung, soweit es sich um die Diphosphorsäure und sauren Diphosphate handelt. Abweichend hiervon verhält sich das neutrale Salzhydrat $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$, dessen Bande bei 4,37 μ (2288 K) von einer HOH-(OH-) Schwingung herrühren muß, denn sie verschwindet im Spektrum des wasserfreien $Na_4P_2O_7$ vollständig. Denselben Ursprung weist auch die zweite Bande 4,36 μ (2294 K) im Spektrum des $NaH_3P_2O_7$ auf mit einer Verunreinigung von 16,5% NaH_2PO_4, von welcher sie stammen dürfte. O. Glemser u. E. Hartert[8] haben in den UR-Spektren von Salzhydraten schwache Absorptionen des Kristallwassers zwischen 4 μ (2500 K) und 5 μ (2000 K) gefunden. Sie weisen auf die Ähnlichkeit mit einer Kombinationsfrequenz des Wassers hin. Es handelt sich um die mittlere Bande aus $\nu_2 + \nu_3$, welche im flüssigen Wasser bei 4,78 μ (2092 K) und im Eis bei 4,50 μ (2222 K) gelegen ist. Hier zeigt sich auch eine Verschiebung durch die H-Brücken und van der Waalschen Kräfte. Eine noch stärkere Verschiebung als beim Eis ist mit der Zunahme der

H-Brückenenergie denkbar. Mit Rücksicht auf die bereits erwähnten PO-Oberschwingungen, deren Banden in den Bereich der Kombinationsfrequenz fallen, kann bei den sauren Salzhydraten eine Überlagerung vermutet werden.

Tabelle 6. *PO-Valenz- und ihre Oberschwingungen im Bereich von 4,1—4,5 μ*

Untersuchtes Salz	K	μ	Grundschwingungen			
			berechnet		gefunden	
			K	μ	K	μ
$H_4P_2O_7$ (vgl. Abb. 1, S. 82)	2331	4,29	1166	8,6	1149	8,7
$NaH_3P_2O_7$ (vgl. Abb. 2, S. 82)	2358 2294	4,24 4,36	1179 1147	8,5 8,7	1168 —	8,56 —
$Na_2H_2P_2O_7$ (übersauer, Budenheim)	2347	4,26	1173,5	8,52	1167	8,57
$Na_2H_2P_2O_7$ (vgl. Abb. 3, S. 82)	2387	4,19	1193,5	8,39	1190	8,40
$Na_2HP_2O_7 + H_2O$ (vgl. Abb. 4, S. 82)	2347	4,26	1173,5	8,52	1171	8,54
$Na_3HP_2O_7 + 9\ H_2O$ (vgl. Abb. 5, S. 83)	2315	4,32	1157,5	8,64	1159	8,63
$Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ (vgl. Abb. 6, S. 83)	2288	4,37	1144	8,74	1110	9,01

Die Spektren der anorganischen Orthophosphate weisen im Gebiet von 4,1 μ (2439 K) bis 4,5 μ (2222 K) ebenfalls schwache Banden auf. Im Bereich von 6 μ (1667 K) bis 6,35 μ (1575 K) haben die Absorptionen das Aussehen mittlerer Banden mit ausgeprägten Maxima. Sie unterscheiden sich damit von den flachen Banden der organischen Phosphate im gleichen Gebiete deutlich.

Bei der Aufnahme einer Reihe von Spektren organischer Orthophosphate, darunter der Mono-, Di- und Tridecylester, des Monochlormonodecyl-, Äthyldidecyl-, Diäthylmonodecyl- und Triäthylesters können überall dort, wo saure OH-Gruppen vorkommen, im Gebiet von 4,4 μ (2273 K) bis 4,9 μ (2041 K), als auch bei 6 μ (1667 K) bis 6,35 μ (1575 K) flache, breite Absorptionsbanden festgestellt werden. In den Spektren der reinen neutralen Ester, z. B. des Triäthyl- oder Tridecylesters treten die erwähnten Banden nicht in Erscheinung. Man kann daraus auf Schwingungen der Hydroxylgruppe schließen. In den Spektren anorganischer und organischer Phosphate liegen keine Anzeichen vor, daß sich PO-Oberschwingungen bei 4—5 μ den OH-Schwingungen überlagern.

Die POP-Absorptionsbanden

sind im allgemeinen für Diphosphate und sonstige kondensierte Phosphate spezifisch. CORBRIDGE u. LOWE[5b] ordnen bei anorganischen Diphosphaten die Banden im Gebiet von 10,6 μ (943 K) bis 11,8 μ (848 K) den asymmetrischen und bei 14,3 μ (700 K) den symmetrischen POP-Schwingungen zu. BELLAMY u. Mitarb.[2a] erwähnen bei organischen Diphosphaten das Gebiet von 13,3 μ (752 K) bis 15,4 μ (649 K), heben die veränderlichen Intensitäten beider Absorptionen hervor und bezweifeln sogar die Existenz von POP-Schwingungen mit konstanter Frequenz. Manche Autoren[5b] nehmen statt symmetrischer POP-Schwingungen harmonische PO-Knickschwingungen an. Da in Orthophosphaten[11] keine Anhaltspunkte für die Annahme harmonischer PO-Knickschwingungen vorliegen, ist es nicht einzusehen, warum sie erst in den Spektren kondensierter Phosphate vorkommen sollen.

In den Abb. 2—6 des NaCl-Bereiches liegen die asymmetrischen POP-Banden bei 10,8 μ (926 K) bis 11,3 μ (885 K). Die symmetrischen im Gebiet von 13,6 μ (735 K) bis 14,2 μ (704 K) sind auch in den Abb. 7—9 des KBr-Bereiches zu finden. Die Angaben aus der Literatur und unsere Messungen stimmen gut überein.

Die POP-Banden treten nur innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches an Diphosphat im KBr-Preßling auf. Abb. 10 zeigt die Durchlässigkeitskurven von 2,24 (1); 4,37 (3) und 5,76 (4) mg $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ in Preßlingen mit jeweils 1000 mg KBr. Unterhalb von 2 mg pflegt die symmetrische Bande stärker als die asymmetrische abzunehmen, sogar zu verschwinden. Der Aufnahme von Preßlingen mit mehr als 6 mg/1000 mg KBr ist eine Grenze gesetzt. Infolge vollständiger Absorption an den Stellen der PO- und POP-Banden können die Maxima nicht mehr gemessen werden und schließlich werden bei weiterer Erhöhung der Konzentration die Preßlinge sogar opak. Es macht sich hierbei auch der wachsende, nivellierende Einfluß des Kristallwassers bemerkbar. Abb. 10 regt auch zur quantitativen Auswertung an.

Um den Einfluß der Konzentration des wasserfreien $Na_4P_2O_7$ auf das UR-Spektrum kennen zu lernen, wurden die Durchlässigkeitskurven der Abb. 11 aufgenommen. Die Preßlinge enthielten 1,6 (1); 4,0 (2); 5,3 (3) und 6,6 (4) mg $Na_4P_2O_7$ je 1000 mg KBr. Während bei 1,6 mg die asymmetrische POP-Bande gerade noch sichtbar ist, kann die obere Grenze mit 6,6 mg $Na_4P_2O_7$/1000 mg KBr ohne weiteres überschritten werden. Bei Abwesenheit von Kristallwasser kann sowohl für die qualitative als auch quantitative Analyse von Diphosphaten ein größerer Konzentrationsbereich benutzt werden.

Um den Einfluß des Kations festzustellen, werden Preßlinge mit jeweils 5,76 mg Tetranatriumdiphosphat mit 10 H_2O oder Tetrakaliumdiphosphat auf 1000 mg KBr hergestellt und gemessen. Die Durchlässigkeits-

kurven können der Abb. 12 entnommen werden. Die einander entsprechenden Banden sind einander ähnlich und gegeneinander verschoben. Die Maxima des Kaliumsalzes liegen in langwelligeren Bereichen des Spektrums.

Die Durchlässigkeitskurve 10 in der Abb. 10 soll nur den markanten Unterschied zwischen Di- und Tripolyphosphat aufzeigen. Sie ist mit einem Preßling aus 4,29 mg $K_3Na_2P_3O_{10}$ und 1000 mg KBr aufgenommen worden. Die Absorptionsmaxima und Zuordnung der Banden enthält Tab. 7.

Tabelle 7. *PO- und POP-Valenzschwingungsbanden in Di- und Tri-Polyphosphat*

Untersuchtes Salz	Zuordnungen							
	PO-Valenz-ion.			PO-Valenz.		POP-Valenz.		
						asymm.	symm.	
	μ			μ		μ		
$Na_4P_2O_7$ mit 10 H_2O	—	8,6 8,9	—	9,7	10,1	10,9	13,6	—
$K_3Na_2P_3O_{10}$	8,2	8,7	9,1	9,8	10,2	10,9	13,5	14,3

Während im $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ nur eine symmetrische POP-Bande vorliegt, erscheinen im Spektrum des $K_3Na_2P_3O_{10}$ bereits zwei, nämlich eine kurzwelligere und eine langwelligere Absorptionsbande. Der PO-Valenzschwingungsbande des Diphosphations mit einer sehr starken Bande, welche meist zwei Spitzen aufweist, stehen drei PO-Banden des Tripolyphosphations gegenüber, wobei die mittlere Absorptionsbande wieder durch zwei Spitzen charakterisiert ist.

Der Kaliumbromidbereich

Duval u. Lecomte[7] haben die Spektra von Metallsalzen mit der Gruppe XO_4, darunter auch der Gruppe PO_4 mittels eines CsBr-Prismas im Bereich von 15,4 μ (650 K) bis 34,5 μ (290 K) aufgenommen. Die gemessenen Absorptionen führen sie auf Deformationsschwingungen zurück. Dem CsBr-Bereich geben sie vor dem NaCl-Bereich den Vorzug, weil die Zahl der Banden geringer, daher die Auswertung der Spektren leichter ist. Wir können die Auffassung der Autoren auch auf die UR-Spektren der Disphosphate ausdehnen.

Das Aussehen der Durchlässigkeitskurven (Abb. 7—9) ist für die meisten Pyrophosphate im KBr-Bereich markant. Beim Di-, Tri-, Tetranatrium- mit und ohne Kristallwasser und Tetrakaliumdiphosphat, nicht aber Mononatriumdiphosphat und bei der Pyrophosphorsäure sind die Absorptiosbanden sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Unterscheidung bzw. Bestimmung geeignet.

Die Zuordnung der Absorptionsmaxima wurde nach denselben Grundsätzen wie in der Tab. 2 der ersten Mitteilung[11] versucht. Man rechnet danach die Maxima der Absorptionsbanden aus der Tab. 2 dieser Mitteilung zu Grundschwingungen, welche im KBr-Bereich (15—30 μ) gelegen sind. Die berechneten Maxima der Absorptionsbanden, welche als erste Oberschwingungen (Oktaven) zu den erwähnten Grundschwingungen gehören, fallen in den NaCl-Bereich (1—15 μ). Der Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Maxima ist in der Tab. 8 zu finden.

Als Beispiel erwähnen wir die Absorptionsbanden der asymmetrischen POP-Valenzschwingungen verschiedener Natriumdiphosphate, deren Maxima im allgemeinen im Gebiet von 10,8 μ (926 K) bis 11,3 μ (885 K) gelegen sind. Die zugehörigen Grundschwingungen aus dem KBr-Bereich errechnen sich zu 21,6 μ (463 K) bis 22,6 μ (443 K). Aus den Abb. 7—9 geht hervor, daß die gesuchten Maxima im Gebiet von 21,6 μ (463 K) bis 21,9 μ (457 K) gelegen sind. Der berechnete und gemessene Bereich stimmen befriedigend überein.

In der Tab. 8 (S. 96) beziehen sich die Zuordnungen der letzten Kolonne auf die Absorptionsbanden des NaCl-Bereiches wie in der Tab. 2 der ersten Mitteilung[11]. Die Absorptionen des KBr-Bereiches sind als Knick-(Deformations-)schwingungsbanden anzusehen.

Um den Konzentrationseinfluß der Diphosphate in den Preßlingen auf den Verlauf der Durchlässigkeitskurven im KBr-Bereich darzutun, wurden die Messungen, welche den Abb. 10 u. 11 des NaCl-Bereiches zugrunde liegen, mit denselben KBr-Preßlingen gegen ein KBr-Prisma wiederholt (Abb. 13 u. 14).

Der Caesiumbromid-Bereich

Bei der Untersuchung wasserfreier, neutraler Orthophosphate verschiedener Kationen fanden die bereits erwähnten Autoren[7] oberhalb von 21,28 μ oder unterhalb von 470 K nur beim Natrium-, nicht aber Kaliumsalz weitere Absorptionsbanden. Bei den Diphosphaten liegen ähnliche Verhältnisse vor. Tab. 3 enthält die mittleren und schwachen Absorptionsbanden des $Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ im CsBr-Bereich. Es handelt sich um Knick-(Deformations-)schwingungen. Eine Überlagerung durch andere Absorptionsbanden, z. B. der Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes liegt nicht vor.

Anomalien der Kaliumbromid-Preßtechnik

sind bereits erwähnt von Bak u. Christensen[1]. Sie bestehen in relativen Verschiebungen der Extinktionskoeffizienten, im Auftreten neuer Banden, während andere wieder verschwinden, mäßiger Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und erheblichen Abweichungen der Mischungsspektren von der erwarteten Additivität der reinen Komponenten. Es liegt nahe, einen Teil dieser Anomalien auf die mangelnde Homogenität der Korngröße und

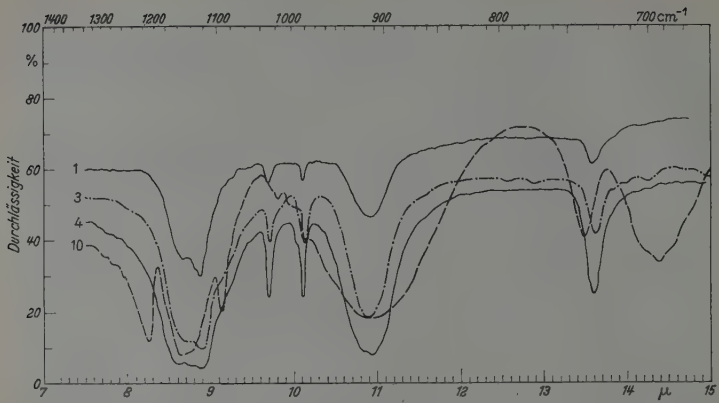

Abb. 10. Ultrarotspektrum von Tetranatriumdiphosphat, $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$, p.a. (NaCl-Bereich). *1* 2,24 mg; *3* 4,37 mg; *4* 5,76 mg; *10* $K_2Na_2P_2O_{10}$

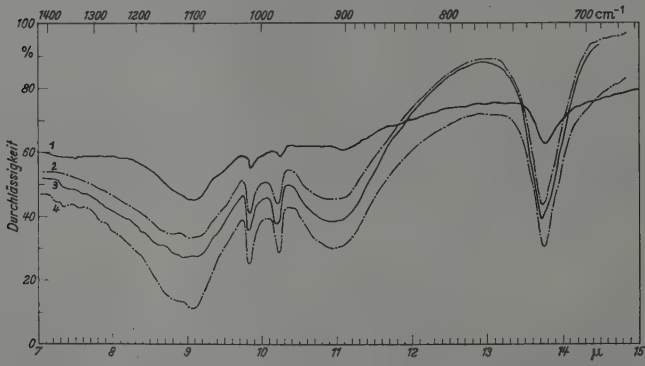

Abb. 11. Ultrarotspektrum von Tetranatriumdiphosphat, $Na_4P_2O_7$, wasserfrei (NaCl-Bereich)

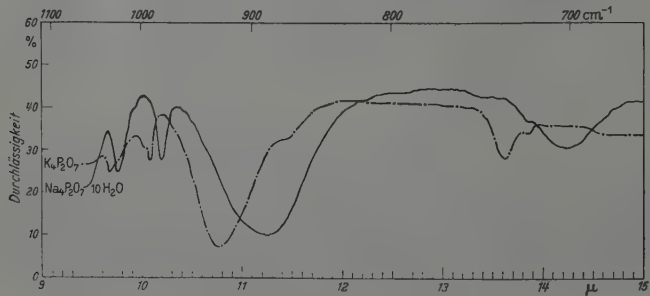

Abb. 12. Ultrarotspektrum von $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ und $K_4P_2O_7$ (NaCl-Bereich)

Kornverteilung des betreffenden Stoffes (Salzes) im KBr-Preßling zurückzuführen. Die nasse Technik mit anschließender Gefriertrocknung liefert daher manchmal bessere Resultate. Ihre Vorteile sind aber nicht groß genug, um ihr vor der trockenen Technik allgemeinere Anwendung zu sichern.

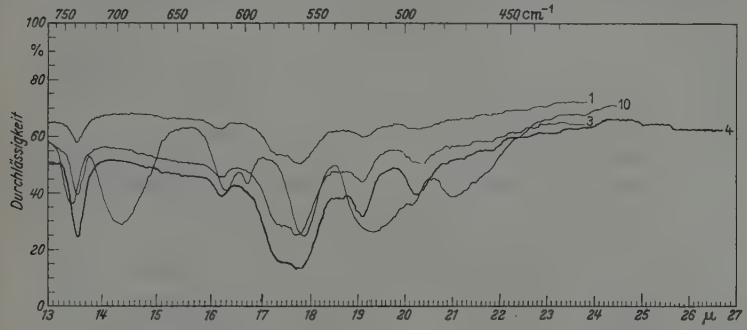

Abb. 13. Ultrarotspektrum von $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ (KBr-Bereich). *1* 2,24/1000 mg, *3* 4,37/1000 mg; *4* 5,76/1000 mg; *10* $K_3Na_2P_3O_{10}$, 4,29/1000 mg

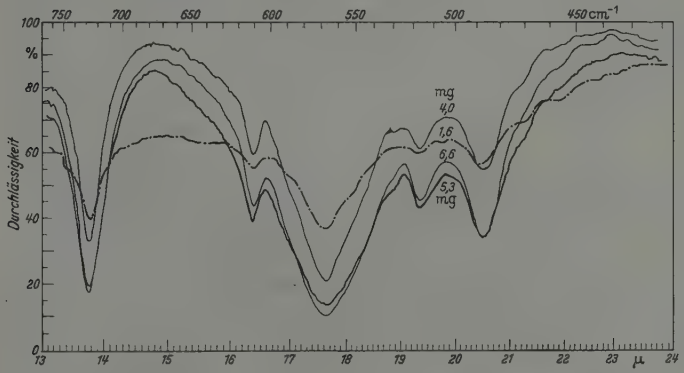

Abb. 14. Ultrarotspektrum von $Na_4P_2O_7$, wasserfrei (KBr-Bereich)

Brockmann u. Musso[3] weisen in bestimmten Fällen auf die Bildung von Racematen aus optischen Isomeren hin, welche erst bei der Pressung mit KBr entstehen.

Als Beispiel für eine Anomalie infolge chemischer Umsetzung der Komponenten im KBr-Preßling führen wir die Aufnahmen von Gemischen verschiedener Diphosphate an. Es wurden z. B. äquimolekulare Mengen Diphosphorsäure und Dinatriumdiphosphat einerseits und Tetranatriumdiphosphat mit Dinatriumdiphosphat andererseits in KBr eingebettet und gepreßt. Die Preßlinge ließen vermuten, daß primäres ($NaH_3P_2O_7$)

Tabelle 8. *Versuch einer Zuordnung der Absorptionsmaxima aus Tab. 2, dem KBr-Bereich*

Abb. Nr.	Grund-Schwingung K	1. Ober-Schwingung K	Vergleich mit der Abbildung Nr.	Vergleich mit der Abbildung K	Zuordnung der Absorptionsbanden in den Abb. 3, 4, 6, usw. zu den Schwingungen
			$Na_2H_2P_2O_7$		
7	733	—	3	727	POP-symmetrisch
	588	1176		1157	PO-Valenz-
	546	1092		—	
		1638*		1616	OH-Knick-
	522	1044		1021	PO-Valenz-ionogen
	464	928		890	POP-asymmetrisch
			$Na_3HP_2O_7 + H_2O$		
8	717	—	4	716	POP-symmetrisch
	597	1194		1221	PO-Valenz-
	585	1170		1171	PO-Valenz-
	553	1106		1124	PO-Valenz-
	524	1048		1053	PO-Valenz-ionogen
	477	954		955	OH-Knick-
	460	920		921	POP-asymmetrisch
			$Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$		
9	734	—	6	—	POP-symmetrisch
	617	—		—	CO_2-atm. (618,1 K)
	565	1130		1110	PO-Valenz-
	523	1046		1021	PO-Valenz-ionogen
	493	986		992	PO-Valenz-ionogen
	457	914		917	POP-asymmetrisch
	420	840		865	OH-Knick-
					siehe auch H_2O-Dampf atm. (419,2 K)
			$K_4P_2O_7$ 5,76 mg/1000 mg KBr		
—	695	—	—	—	POP-symmetrisch
	592	1184		1136	PO-Valenz-
	545	1090		1081	PO-Valenz-
	502	1004		1019	PO-Valenz-ionogen
	467	934		976	PO-Valenz-ionogen
	416	832		885	POP-asymmetrisch
			$Na_4P_2O_7 + 10\ H_2O$ 5,76 mg/1000 mg KBr		
—	736	—	—	—	POP-symmetrisch
	617	1234		—	CO_2-atm. (618,1 K)
	578	1156		1159	PO-Valenz-
	564	1128		1124	PO-Valenz-
	523	1046		1031	PO-Valenz-ionogen
	493	986		988	PO-Valenz-ionogen
	457	914		917	POP-asymmetrisch

* Zweite Oberschwingung.

bzw. tertiäres ($Na_3HP_2O_7$ + aq) Natriumdiphosphat entstanden war. Zur Bestätigung wurden Debyeogramme der Preßlinge angefertigt, denn es ist bekannt, daß die verschiedenen Natriumdiphosphate charakteristische Debyeogramme liefern[13]. Leider waren außer den Linien des KBr keine weiteren Linien zu erkennen. Selbst bei einem Gemisch von 50% $Na_3HP_2O_7$ + H_2O und 50% KBr als Testsubstanz waren nur die Kaliumbromidlinien vorhanden. Aus diesem Grunde sind auch die kleinen Mengen eines Polyphosphats neben Tetranatriumdiphosphat im Debyeogramm nicht wahrzunehmen, weil im allgemeinen die stärkeren Linien eines einfacher gebauten Kristalls in Gemischen mit Substanzen komplizierteren Aufbaues durchzuschlagen pflegen. Bei dem sehr einfachen Kristallgitter des Kaliumbromids ist die erwähnte Erscheinung sehr ausgeprägt. Debyeogramme der Kaliumbromidpreßlinge eignen sich daher nicht zur Bestätigung etwaiger chemischer Umsetzungen der eingebetteten Salze. Die Summierung der UR-Absorptionsspektrogramme einzelner Komponenten und der Vergleich mit den Spektren der Gemische gewährt Anhaltspunkte ob chemische Umsetzungen bei der Herstellung der Preßlinge eingetreten sind.

Trotz der anerkannten Vorzüge des trockenen Verfahrens halten wir es für zweckmäßig, auf mögliche chemische und/oder physikalische Änderungen während des Pressens zu achten und H_2O jeder Art und Ursprungs, falls dies möglich ist, auszuschalten. Bei quantitativen Untersuchungen empfiehlt es sich, den Preßling zu wägen, um etwaige Verluste bei der Herstellung zu erfassen.

Zusammenfassung

1. Es wurden UR-Absorptions-Spektrogramme der Diphosphorsäure, ihrer Natriumsalze und des Tetrakaliumdiphosphats in den drei Bereichen NaCl, KBr und CsBr aufgenommen.

2. Zum erstenmal konnten das primäre und die beiden tertiären Natriumdiphosphate im NaCl- und KBr-Bereich untersucht werden.

3. Die Lage der OH-Absorptionsbanden in den Spektren der Diphosphate wurde mit der jeweiligen Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in den Salzhydraten, sauren Salzen und sauren Salzhydraten in Zusammenhang gebracht.

4. Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen POP-Valenzschwingungen wurden im NaCl- und KBr-Bereich auf ihre Konzentrationsabhängigkeit geprüft.

5. Auf Anomalien bei der KBr-Preßtechnik wurde hingewiesen. Es wurde erwähnt, wie man einzelne Fälle vermeiden kann.

Literatur

[1] Bak, B., u. D. Christensen: Acta chem. scand. **10**, 692 (1956); vgl. diese Z. **156**, 115 (1957). — [2] Bellamy, L. J.: Ultrarotspektrum und chem. Konstitution,

übersetzt von W. Brügel, 1955; [2a] S. 241; [2b] S. 242. — [3] Brockmann, H., u. H. Musso: Chem. Ber. **89**, 241 (1956); vgl. diese Z. **156**, 116 (1957). — [4] Brügel, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 1954; [4a] S. 107, 120; [4b] S. 293. — [5] Corbridge, D. E. C., and E. J. Lowe: [5a] Analyt. Chemistry **27**, 1383 (1955); vgl. diese Z. **151**, 438 (1956); [5b] J. chem. Soc. (London) **1954**, 493; [5c] J. chem. Soc. (London) **1954**, 4555. — [6] Duval, Cl.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 223 (1957); vgl. diese Z. **156**, 294 (1957). — [7] Duval, Cl., et J. Lecomte: C. R. Acad. Sci. **239**, 249 (1954); vgl. diese Z. **156**, 285 (1957). — [8] Glemser, O., u. E. Hartert: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 750 (1956). — [9] Hartert, E.: Diss. T. H. Aachen, S. 35. — [10] Laforgue-Kantzer, D.: Ann. Chimica **5**, 819 (1950). — [11] Mutschin, A., u. K. Maennchen: diese Z. **156**, 241 (1957). — [12] Pauling, L.: Chemie, Eine Einführung (1956) S. 282. — [13] Pfrengle, O.: Fette u. Seifen **58**, 83 (1956). — [14a] Schiedt, U.: Z. Naturforsch. **8b**, 66 (1953). — [14b] Schiedt, U., u. H. Reinwein: Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952); vgl. auch diese Z. **148**, 47 (1955/56). — [15] Stimson, M. M., u. M. J. O'Donnell: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1805 (1952).

Dr. August Mutschin, Oberlahnstein/Rhein, Chem. Fabrik Zschimmer & Schwarz

---

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad/India

Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Colorimetric Reagent for the Micro-Determination of Uranium

By

Anil K. Mukherji* and **Arun K. Dey**

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 30. September 1957)

Among the procedures for the micro-determination of rarer metals, colorimetric methods have proved very useful. The colorimetric determination of uranium has received considerable interest during the past several years. The various colorimetric reagents for the estimation of uranium on a micro-scale include dibenzoyl methane reported by Yoe and coworkers[18], which is probably the most sensitive reagent. It, however, has the disadvantage of being insoluble in water. Other reagents recommended for the purpose are salicylic acid[5], and sulphosalicylic acid[15]. Rây and coworkers used salicylamide[13] and salicylamidoxime[2], and Bandyopadhayay[1] worked out details for the use of the latter reagent in the colorimetric determination of uranium. Rây[12] discussed the relative merits of the various reagents used in the estimation of uranium.

We have now undertaken a detailed search for satisfactory reagents for the microdetermination of uranium and in this connection we have

* Present Address: Coates Chemical Laboratory, Louisiana State University, Baton Rouge-3, La. (USA).

tried several reagents, viz., sodium alizarin-3-sulphonate[9], ammonium aurintricarboxylate[10], rhodizonic acid[6], quinalizarin[11] and chromotropic acid[4] and suggested further uses for these in colorimetric analysis.

Alizarin red S or sodium alizarin-3-sulphonate, has been widely used for the colorimetric determination of aluminium[17], zirconium and hafnium[3]. RAGHAVA RAO et al.[16] have suggested its use in the determination of uranium and thorium. They also adopted the spectrophotometric method to determine the composition of the chelate and found a composition of 1:1 in both the metal chelates. In recent communications[7,8] we have studied the composition, stability and free energy of formation of cupric and lead chelates involving sodium alizarin-3-sulphonate. The application of this reagent in the determination of rare earths has also been suggested by RINEHART[14].

In this paper we have described the use of the reagent in the colorimetric determination of uranium and reported our quantitative study on the interference of various ions.

Experimental

Solutions of the reagent (B.D.H. Indicator) and of uranyl sulphate (B.D.H. AnalaR), were prepared and standardised as usual. The experiments were conducted in an air-conditioned room maintaining a constant temperature of 25° C.

Validity of Beer's Law. To investigate the validity of BEER's law, a fixed quantity of the reagent solution was taken and varying amounts of the uranyl solution were added. The volumes were raised to a constant volume and kept for 15 minutes to attain equilibrium. The intensity of colour developed was measured using Klett-Summerson's photoelectric colorimeter with an appropriate colour filter. The solutions were kept during measurement in Klett standard tubes supplied by the manufacturers. It was found that BEER's law is obeyed in the range of uranium concentration from 40 to 250 ppm. Some of the typical results are given in the Tables 1, 2 and 3 (see also Fig. 1, S. 100).

Table 1

Concentration of uranyl sulphate = 0.0001 M; Concentration of Alizarin red S = 0.002 M; Volume of Alizarin red S taken = 10 ml; Total volume = 50 ml; Colour filter used No. 54, Transmission = 520—580 mμ (Fig. 1, curve *B*)

Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading	Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading
0	39	14	70
2	43	16	74
4	49	18	79
6	51	20	84
8	56	22	88
10	62	24	91
12	67	26	97

Table 2

Concentration of uranyl sulphate = 0.0001 M; Concentration of Alizarin red S = 0.001 M; Volume of Alizarin red S taken = 10 ml; Total volume = 50 ml; Colour filter used No. 54, Transmission = 520—580 mμ (Fig. 1, curve *A*)

Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading	Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading
0	30	14	65
2	34	16	70
4	41	18	73
6	46	20	79
8	50	22	82
10	55	24	87
12	60	26	92

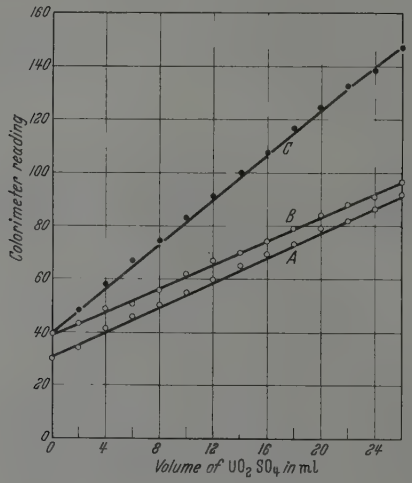

Fig. 1. Validity of Beer's law; UO_2SO_4-Alizarin red S system

Table 3

Concentration of uranyl sulphate = 0.0002 M; Concentration of Alizarin red S = 0.002 M; Volume of Alizarin red S taken = 10 ml; Total volume = 50 ml; Colour filter used No. 54, Transmission = 520—580 mμ (Fig. 1, curve *C*)

Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading	Volume of UO_2SO_4 in ml	Colorimeter reading
0	39	14	100
2	48	16	108
4	58	18	117
6	67	20	125
8	75	22	133
10	83	24	139
12	92	26	147

Influence of Temperature. The colour intensity was measured by Unicam SP 500 spectrophotometer, using 10 mm thicknesses of the solution in glass cells supplied with the instrument. The intensity of colour was stable between temperatures of 20° and 35° C, and was found to increase with further rise of temperature as may be seen in Table 4.

Table 4

Concentration of uranyl sulphate = 0.0002 M; Concentration of Alizarin red S = 0.001 M; $p_H = 4.50 \pm 0.50$

Temperature °C	20	25	30	35	40	45
Optical density per cm (500 mμ)	0.560	0.560	0.560	0.560	0.565	0.570

Influence of p_H. Measurements were done with the spectrophotometer as described before. The colour is stable between p_H 4.00 and 6.50, as shown in Table 5.

Table 5

Concentration of uranyl sulphate = 0.00005 M; Concentration of Alizarin red S = 0.0002 M; Temperature = 25° C

p_H	1.80	3.10	4.00	5.40	6.50	7.40	8.20
Optical density per cm (500 mμ) . . .	0.090	0.100	0.165	0.165	0.165	0.200	0.300

Sensitivity of the Reagent. The smallest amount of uranium that can be detected with the reagent is 10 ppm.

Influence of Foreign Ions. The effect of various cations and anions on the colour intensity was studied by help of the spectrophotometer. The tolerance limits were determined. The tolerance limit denotes the concentration of a foreign ion, which would affect the optical density of the solution under investigation by less than ±2%. The results are given in Table 6 (p.102/3).

Procedure for the Determination

For the determination of uranium colorimetrically, the solution should be free from other interfering ions. The solution as chloride, nitrate or sulphate, should be treated directly or in an aliquot portion with an excess (20 times) of a freshly prepared solution of Alizarin red S. The concentration of uranium should be 40 to 250 ppm. The p_H should be within 4.5 to 5.5 and the temperature 20° to 30° C. The optical density may be read at 500 mμ in a cell of suitable thickness. A photoelectric colorimeter with an appropriate filter may also be used.

Summary

The use of sodium alizarin-3-sulphonate as a colorimetric reagent for the microdetermination of uranium has been described. It has been recommended that the uranium content of the solution should be 40 to 250 ppm. The reagent is sensitive to 10 ppm. of uranium. The interference of a large number of cations and anions has been quantitatively

Table 6

Concentration of uranyl sulphate = 0.0002 M (54 ppm.); Concentration of Alizarin red S = 0.001 M; Temperature = 25° C; $p_H = 5.00 \pm 0.50$

Ion	Added as	Consc. of ion (ppm.)	Observed change in optical density (%)	Tolerance limit (ppm.)
Ag^+	$AgNO_3$	9	+ 3.5	
		1	+ 1.5	1
Tl^+	Tl_2SO_4	96	+ 3	
		32	+ 1	32
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	16	+ 4	
		3	+ 1.5	3
Hg_2^{2+}	$Hg_2(NO_3)_2$	32	—10	
		2	— 1	2
Bi^{3+}	Bi-oxalate	80	turbidity	...
Cu^{2+}	$CuSO_4$	interferes at all concs.		0
Cd^{2+}	$CdCl_2$	30	+ 3	
		8	+ 1	8
AsO_3^{3-}	H_3AsO_3	82	+ 5	
		20	+ 1.5	20
Sb^{3+}	$Sb_2(SO_4)_3$	76	turbidity	...
Fe^{3+}	$FeCl_3$	interferes at all concs.		0
Fe^{2+}	Fe-amm.sulphate	interferes at all concs.		0
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	interferes at all concs.		0
Cr^{3+}	$CrCl_3$	16	+ 2.5	
		10	+ 1	10
Mn^{2+}	$MnSO_4$	20	+ 3	
		10	+ 1.5	10
Zn^{2+}	$ZnSO_4$	20	+ 4	
		5	+ 1	5
Ni^{2+}	$NiSO_4$	16	+ 3	
		4	+ 1	4
Co^{2+}	$CoSO_4$	50	+ 4	
		20	+ 1.5	20
Ba^{2+}	$BaCl_2$	10	+ 5.5	0
Sr^{2+}	$SrCl_2$	21	+ 3	
		10	+ 1.5	10
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	15	+ 3	
		10	+ 2	10
Mg^{2+}	$MgSO_4$	20	+ 3	
		10	+ 1.5	10
Be^{2+}	$BeSO_4$	8	+ 3	
		3	+ 2	3
Th^{4+}	$ThCl_4$	19	+ 3.5	
		5	+ 1.5	5
Zr^{4+}	$ZrO(NO_3)_2$	8	+25	0
Ce^{3+}	Cerous amm. sulphate	22	— 3.5	
		5	— 1.5	5
Ce^{4+}	Ceric sulphate	12	— 5	
		2	— 1.5	2
WO_4^{2-}	Na_2WO_4	20	+25	0
MoO_4^{2-}	$(NH_4)_2MoO_4$	13	+ 5	0

Table 6 (continued)

Ion	Added as	Conc. of ion (ppm.)	Observed change in optical density (%)	Tolerance limit (ppm.)
VO_3^-	NH_4VO_3	8	+35	0
SeO_4^{2-}	K_2SeO_4	22	+ 2.5	
		11	+ 1.5	11
Ti^{4+}	KTi-oxalate	interferes at all concs.		0
TeO_3^{2-}	K_2TeO_3	12	+10	0
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	15	+ 3	
		4	+ 1	4
SO_4^{2-}	K_2SO_4	76	— 0.5	large excess
Cl^-	KCl	100	— 0.5	large excess
Br^-	KBr	150	— 4	
		75	— 2	75
I^-	KI	150	— 3	
		75	— 1.5	75
ClO_3^-	$KClO_3$	68	— 3	
		34	— 1.5	34
BrO_3^-	$KBrO_3$	100	— 3	
		75	— 1.5	75
IO_3^-	KIO_3	70	— 3	
		40	— 2	40
F^-	NaF	8	—25	0
SiO_3^{2-}	Na_2SiO_3	60	— 3	
		20	— 1	20
Citrate	Na_3-citrate	75	— 5	
		10	— 1.5	10
Tartrate	K_2-tartrate	60	— 8	0
Oxalate	Amm. oxalate	35	— 5	
		6	— 1	6
NO_3^-	KNO_3	40	— 3	
		30	— 2	30
SCN^-	KSCN	50	— 4	
		24	— 2	24
PO_4^{3-}	Na_2HPO_4	76	— 4	
		38	— 2	38
$S_2O_8^{2-}$	$K_2S_2O_8$	76	— 4	
		19	— 1	19
HCO_3^-	$KHCO_3$	5	+ 2	5
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	90	+ 3	
		45	+ 1.5	45
Acetate	Na-acetate	22	+15	0
$B_4O_7^{2-}$	$Na_2B_4O_7$	12	+ 8	0

studied and the tolerance limits determined. For the determination, interfering ions should be removed, the solution diluted to the required extent and twenty-fold molar excess of the reagent added. The temperature should be 20° to 30° C and the p_H 5.0 $\pm$ 0.5. A photoelectric colorimeter with a green filter or a spectrophotometer may be employed to measure the colour intensity.

References

[1] Bandyopadhayay: J. Indian chem. Soc. **33**, 269 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 118 (1957). — [2] Bandyopadhayay, D., and P. Ray: J. Indian chem. Soc. **33**, 21 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 117 (1957). — [3] Green, D. E.: Analyt. Chemistry **20**, 370 (1948). — Griess, J. C. jr.: U.S. Atomic Energy Comm. Rept., KAPL, 305 (1950). — Manning, D. L., and J. C. White: Analyt. Chemistry **27**, 1389 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 383 (1956). — Mayer, A., and G. Bradshaw: Analyst **77**, 476 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 65 (1953). — Wengert, G. B.: Analyt. Chemistry **24**, 1449 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 67 (1954). — [4] Mathur, K. C., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **154**, 347 (1957). — [5] Müller, H.: Chemiker-Ztg. **43**, 739 (1919). — [6] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Chim. analytique **39**, 148 (1957). — [7] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc. **34**, 461 (1957). — [8] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci., India **26** A, In press (1957). — [9] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci., India, **26** A, In press (1957). — [10] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **152**, 424 (1956). — [11] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **155**, 417 (1957). — [12] Ray, P.: Proc. Indian Sci. Cong. **40** (3), 48 (1954). — [13] Ray, P., A. K. Chakraburtty and D. Sen: J. Indian chem. Soc. **30**, 491 (1953); cf. Z. anal. Chem. **142**, 392 (1954). — [14] Rinehart, R. W.: Analyt. Chemistry **26**, 1820 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 215 (1955/56). — [15] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York: McGraw Hill 1950. — [16] Sarma, D. V. N., and Bh. S. V. Raghava Rao: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 142 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 238 (1956). — Venkateswarlu, K. S., and Bh. S. V. Raghava Rao: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 79 (1955). — [17] Yoe, J. H.: Photometric Chemical Analysis. New York: Wiley 1928. — B.D.H. Book of Organic Reagents, Poole 1949. — [18] Yoe, J. H., F. Will III and R. A. Black: Analyt. Chemistry, **25**, 1200 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 392 (1954).

Dr. A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Aus dem chemischen Labor der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Wien III

Eine Methode zur spektrographischen Bestimmung von Selen

Von

W. Rockenbauer und M. Brandenstein

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Oktober 1957)

A. Einleitung

Für geochemische Untersuchungen sind Methoden von großem Nutzen, die 1. eine geringe Probemenge, 2. möglichst keine naßchemischen Vorgänge, 3. geringen Arbeitsaufwand erfordern.

Zu den Methoden, die diesen 3 Anforderungen entsprechen, ist unbedingt die Spektralanalyse zu zählen. Auf diesem Gebiet sind genügend Arbeiten bekannt, die es gestatten, Metalle bis zu einer Konzentration von 0,0001% und darunter nachzuweisen. Bei Nichtmetallen ist dies allerdings nur sehr vereinzelt möglich.

Anläßlich von Untersuchungen, die sich mit der Geochemie des Selens, speziell seiner Verbreitung in sulfidischen Erzen, beschäftigten[3], wurde auch gleichzeitig nach Verfahren zur spektralanalytischen Bestimmung dieses Elementes gesucht. Da die in der Literatur bekannten Methoden eine umfangreichere Probenvorbereitung verlangten, und die Nachweisgrenze von durchschnittlich 0,01% für unsere Zwecke nicht genügte, wurde vorerst eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die sich der Anregung mit Ultrakurzwellen im Hochvakuum, ähnlich der Methode von Gatterer u. Frodl[2], bediente[4,6].

Zu diesem Zweck bereitet man 100 mg Probesubstanz in einem Quarzschiffchen mit konzentrierter Salpetersäure auf, schiebt nach Trocknung bei 110° C in ein Quarzrohr ein und verbindet mit einer Hochvakuumpumpe; nach Erreichen eines Drucks von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg kann die Probe mittels einer darüber geschobenen Silberspirale, die mit einem 0,3 kW-Hochfrequenzgenerator verbunden ist, induktiv angeregt und verdampft werden.

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,001%, das entspricht einer absolut nachweisbaren Se-Menge von 1 μg. Obwohl diese Nachweisgrenze die anderer Methoden übertrifft, ist sie für spezielle Untersuchungen trotzdem noch ungenügend. Außerdem verhindert der verhältnismäßig große instrumentelle Aufwand eine Anwendung in kleineren Laboratorien. Unser Bestreben ging nun dahin, eine einfachere, trotzdem noch empfindlichere spektralanalytische Methode auszuarbeiten.

B. Der Nachweis des Selens mit Hilfe des Doppelbogens nach Shaw-Joensuu-Ahrens[7]

Aus der Literatur ist bekannt, daß C. Feldman[1] unter Verwendung des Kohledauerbogens in sulfidischen Erzen nach Beimischung von 10% Te eine Nachweisgrenze von 0,01% Se erreicht hat.

Da im hiesigen Labor derzeit durch E. Schroll u. I. Janda[5] Untersuchungen über Spurengehalte in Graphiten, besonders Spuren leichtflüchtiger Metalle, mit Hilfe des Doppelbogens nach Shaw-Joensuu-Ahrens im Gange sind, lag es nahe, diese beiden Methoden zu kombinieren. Es war aber nicht möglich, genügend reines, d. h. selenfreies Tellur zu erhalten. Alle verwendeten Tellursorten enthielten im Durchschnitt einige Hundertstel Prozente Selen. Daraufhin angestellte Versuche, ohne Beimischung von Tellur oder irgendwelcher „Bläser-" oder Verdünnungssubstanzen die gepulverten Sulfiderze, vornehmlich Pyrite, direkt aufzunehmen, verliefen erfolgreich.

1. Die Aufnahmemethodik

Die Aufnahmebedingungen mögen hier kurz zusammengefaßt werden:

Probe. Das sulfidische Erz wird möglichst fein zerrieben und zu je 1 g in die Kohlebecher eingewogen.

Spektrograph. Quarzspektrograph Zeiss Q 24, Dreistufenfilter mit 4, 20, 100% Durchlässigkeit.

Spalt 10/1000 mm, Kamerablende 1/30. Zwischenabb. für 2100 Å.

Elektrodenform. Kohlebecher für Doppelbogen nach Ahrens der Firma Ringsdorff (Sonderform Nr. 11), befestigt in einer speziellen Halterung am Steinheil Bogen- und Funkenstativ.

Diese Halterung zur Aufnahme des Kohlebechers ist durch einen Feinmechaniker leicht herstellbar und in einem normalen Bogen- und Funkenstativ einspannbar. (Nähere Einzelheiten und eine kurze Skizzierung der Halterung mögen in der Arbeit von E. Schroll u. I. Janda[5] nachgelesen werden.)

Aufnahme. Gearbeitet wurde mit dem Gleichstromdauerbogen bei 10 A/110 V und einer Belichtungszeit von 40 sec.

Platten. Ilford Q 2 extra dünn. Diese Platten sind für den verwendeten Spektralbereich von 2000—2100 Å sehr gut empfindlich, schleiern jedoch nach längerer Lagerung, sind auch gegen mechanische Beschädigungen der Schicht sehr empfindlich.

Entwicklung mit Ilford J. D. 13, $2^1/_2$ min bei 20° C.

2. Die Auswertung

Für geochemische Fragestellungen ist eine visuelle Auswertung nach der Methode der letzten Linien und durch Abschätzung grober Stufen meist genügend.

Die drei verwendeten Selenlinien liegen im tiefen UV:

Se I 2039,85 Å (1000)
Se I 2062,79 Å (800)
Se I 2074,79 Å (100)

Die Zahlen in der Klammer neben der Wellenlänge sind Intensitätsangaben, entnommen den MIT-Tabellen von Harrison.

Es ist jedoch dabei zu beobachten, daß die Intensität der drei Selenlinien bei den einzelnen Aufnahmeverfahren verschieden ist. Während bei der Anregung mit Ultrakurzwellen alle 3 Linien annähernd gleichstark hervortreten [ähnlich den Intensitätsangaben bei Kayser-Ritschl (50, 40, 50)], ist die Stärke dieser Spektrallinien bei der Aufnahme im Doppelbogen sehr verschieden, annähernd gleich den Angaben von Harrison. Nach unseren Beobachtungen wäre vielleicht ein Abfall von 1000 : 500 : 100 gerechtfertigter.

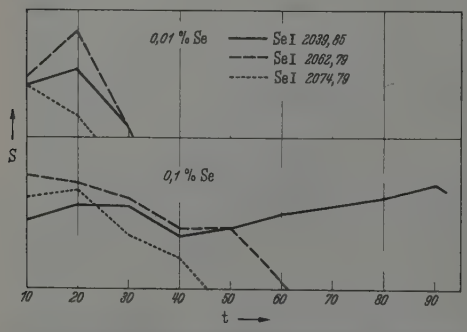

Abb. 1. Fahrspektren für verschiedene Selengehalte. *t* Zeit in sec., *S* Schwärzung

Fahrspektren, die angefertigt wurden, um über die Verdampfungsverhältnisse in dem vorliegenden Schwefel-Selensystem Klarheit zu gewinnen, ergaben, daß das Selen bei niedrigen Gehalten ($\leq 0{,}01\%$ Se) in den ersten 30—40 sec vollständig verdampft. Bei höheren

Gehalten, wie z. B. bei 0,1%, ist bei der Linie 2039,85 Å eine Abnahme, dann ungefähr Intensitätskonstanz zu bemerken, während die beiden anderen Linien nach 40—50 sec verschwinden. Da in Sulfiderzen fast nie Konzentrationen über 0,1% Se vorkommen, wurden keine Fahrdiagramme für solche Gehalte untersucht. Es zeigen sich weitgehende Parallelen mit dem Verhalten anderer leichtflüchtiger Elemente, worüber E. Schroll u. I. Janda[5] an anderer Stelle berichten (siehe Abb. 1).

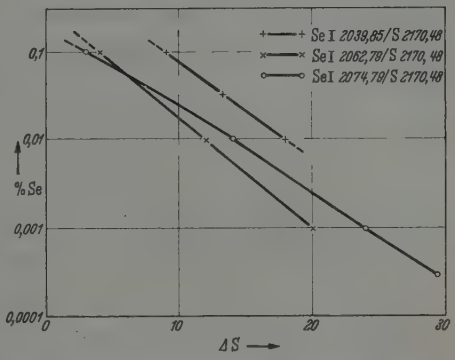

Abb. 2. Eichkurven zur quantitativen Bestimmung von Selen

Bei Aufnahme der Fahrspektren wurde so verfahren, daß nach je 10 sec während der Aufnahme zur nächsten Einstellung weitergedreht wurde, d. h. jede Aufnahme mit einer Laufzeit von ungefähr 120 sec wurde auf 12 Aufnahmen zu je 10 sec zerlegt. Die Punkte im Diagramm stellen die Schwärzungswerte der einzelnen Selenlinien in den einzelnen 10 sec-Teilaufnahmen dar.

Für die Aufstellung einer Eichkurve zur quantitativen Auswertung und zur Feststellung der Nachweisgrenze wurde Se-freier Pyrit mit metallischem Selen in den Konzentrationsstufen von 0,1%, 0,03%, 0,01% ... 0,0001% durch gründliches Reiben vermischt und aufgenommen. Eine visuelle Auswertung war bis zur Nachweisgrenze von 0,0001% Se möglich. Eine quantitative photometrische Auswertung wurde versucht, indem 3 Selenlinien gegen die Schwefellinie S 2170,48 Å als Bezugslinie gemessen wurden, wobei sich die Linien

Se I 2074,79 Å für Gehalte bis 0,01 % (visuell bis 0,003 %)
Se I 2062,79 Å für Gehalte bis 0,001 % (visuell bis 0,0003%)
Se I 2039,85 Å für Gehalte bis 0,0003% (visuell bis 0,0001%)

als geeignet erwiesen.

In Abb. 2 werden diese Eichkurven zur quantitativen Auswertung gezeigt. Die Genauigkeit dieser Methode dürfte ungefähr bei ± 10—15% liegen.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die Selengehalte einiger ostalpiner Pyrite bestimmt, und zwar:

Mullwitzaderl (Venedigergruppe, Hohe Tauern)	0,008 % Se
Agordo (Italien)	0,011 % Se
Plattenkogel (Hohe Tauern)	0,0001% Se
Ankogel (Hohe Tauern)	0,0002% Se

Mittels der Anregung mit Ultrakurzwellen erhaltene Werte: siehe[3]. Bei Probe 3 und 4 war nur eine visuelle Auswertung möglich. (Gehalte unter 0,0003%).

C. Anwendungsmöglichkeiten der Methode

Die beschriebene Methode gestattet (neben einer weitgehenden Anwendung für geochemische Probleme) eine Anwendung in Industrielaboratorien, die nur über einen mittleren oder kleineren Quarzspektrographen verfügen. Es sind keinerlei solche Zusatzgeräte notwendig, die nicht von einem Feinmechaniker leicht hergestellt werden können. Der Probenbedarf beträgt höchstens $^1/_5$—$^1/_{10}$ der für naßchemische Analysen notwendigen Menge, der Zeitaufwand ist ebenfalls sehr gering. Die Genauigkeit entspricht ungefähr der einer konventionellen Selenbestimmungsmethode (colorimetrisch und ähnlich), störende Elemente sind nicht zu beobachten. Durch das Fehlen naßchemischer Vorgänge können auch keine Verunreinigungen durch Chemikalien eingeschleppt werden.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, mit Hilfe des Doppelbogens nach Shaw-Joensuu-Ahrens Selen spektralanalytisch bei einer Probemenge von 1 g bis zu einer Nachweisgrenze von 0,0001% in sulfidischen Erzen zu bestimmen.

Die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung, belegt mit Analysenbeispielen, wird kurz skizziert, ebenso werden Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Univ.-Doz. Dr. E. Schroll für die stete Förderung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur

[1] Feldman, C.: J. opt. Soc. America **35**, 180 (1945). — [2] Gatterer, A., u. F. Frodl: Ric. spettroscop. 1/7, Specola Vaticana 1946. — [3] Rockenbauer, W.: Tschermaks mineralog. petrogr. Mitt. **1957** (Im Druck). — [4] Rockenbauer, W., u. E. Schroll: Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **11**, 192 (1955). — [5] Schroll, E., u. I. Janda: Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1957**. (Im Druck). — [6] Schroll, E., u. W. Rockenbauer: Spectrochim. Acta, Sonderband: Spectroscopy Colloquium 1956. — [7] Shaw, D. M., O. I. Joensuu u. L. H. Ahrens: Spectrochim. Acta **4**, 233 (1950).

Dr. W. Rockenbauer, Basel, Clarahofweg 5 (Schweiz)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators

Part I

Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS) Cerimetric Determination of Iron (II) and Ferrocyanide

By

G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Eingegangen am 7. Oktober 1957)

Introduction

The phthalocyanines have come into great prominence as pigments because of their high tintorial power, the brilliance and beauty of their shades, and their great fastness to light, heat, acids and alkalis. They possess special properties, which make them indispensable for certain purposes. Because of their fastness to lime, they are used in the manufacture of distempers and water paints, intended for application to freshly plastered walls. Their fastness to alkalis enables them to be used for coloring viscose in the mass. On account of their stability to heat, the phthalocyanines are useful for coloring thermosetting plastics. Among the many hundreds of phthalocyanine derivatives, which have been described, three members have come into wide use, namely, the metal free phthalocyanine (Monastral Fast Blue G, I. C. I., or Heliogen Blue G, Farbenfabriken Bayer), copper phthalocyanine (Monstral Fast Blue BS, I. C. I., or Heliogen Blue B, Farbenfabriken Bayer), and the highly chlorinated copper phthalocyanine (Monstral Fast Green G, I. C. I., or Heliogen Green G, Farbenfabriken Bayer). The phthalocyanines are insoluble pigments, which require special methods of dispersion to realise their full tintorial value. However, the sulphonated phthalocyanines are readily dispersed in water.

No one appears to have studied the use of phthalocyanines as inside indicators in volumetric analysis involving redox systems. During a study of the oxidimetric determination of phthalocyanines and their sulphonated derivatives, it occurred to us that a very small concentration of sulphonated copper phthalocyanine may serve as a redox indicator in cerimetry. Hence, we have carried out detailed investigations which are described here. The experiments have been carried out with copper phthalocyanine 4-4′-4″-4‴-tetrasulphonic acid, hereafter referred to as Cu-PTS.

We are grateful to Dr. H. Vollmann of Farbenfabriken Bayer (Leverkusen, Germany) for a gift of the material, which is reported to have been synthesized from 4-sulphophthalic acid. The material is stated to be the sodium salt of 4-4′-4″-4‴-copper phthalocyanine tetra sulphonic acid and contains about 20 per cent common salt. This is purified by dissolving the substance in a sufficient excess of water and the dye precipitated by the addition of hydrochloric acid. The solution is filtered under suction and the precipitate washed first with dilute hydrochloric acid and then with a little ice water. The dye is dried at 110° C and finely powdered in an agate mortar.

In this communication, the authors are recording their experiments on the use of this dye as an inside indicator in the determination of iron(II) and Fe $(CN)_6^{4-}$. Experiments have also been conducted using the commercial product Sirius Light Turquoise Blue GL, which is essentially the sodium salt of copper phthalocyanine-3′-3′-disulphonic acid, mixed with about 70 per cent of common salt.

The authors are also indebted to Dr. Vollmann for a gift of this commercial material. Both the dyes have been observed to function satisfactorily as redox indicators in titrations with ceric sulphate. The presence of sodium chloride in the dyes does not interfere with their use as redox indicators. However, the authors have found that they cannot be used as indicators in titrations with ceric ammonium nitrate in nitric acid or perchloric acid solution.

For use as an indicator, the Cu-PTS dye has been used as a 0.1 per cent solution, one to two drops of this solution being sufficient for 50 to 60 ml of the titration mixture. An important advantage of this indicator lies in the fact that the deep turquoise blue color of the dye is in marked contrast with the color of most redox systems usually encountered, both in their reduced and oxidised states. The indicator solution has not shown any deterioration on keeping for several months. It is stable to high concentrations of hydrochloric, sulphuric or phosphoric acids. However, at high acid concentrations (above 12 N) the indicator has been found to assume a predominently greenish tinge. The solution is also remarkably stable to heat. Further advantages of this indicator are its ready availability and low cost.

The dye appears to function as a redox indicator due to the formation of an intermediate oxidation compound with an intense pink color. This intermediate compound has a transitory existence. When a dilute ceric sulphate solution is added dropwise to a solution of the dye in dilute sulphuric or hydrochloric acid medium, a transitory pink flash is observed, which soon disappears on stirring. This behaviour continues until all the dye is oxidised. At the end point, with a slight excess of ceric sulphate, the red compound soon passes into a colourless one. But if one adds a slight excess of Fe^{II}, $Fe(CN)_6^{4-}$ or hydroquinone to the reaction mixture, immediately after the appearance of the pink flash, the original turquoise blue color of the reduced form of the dye is restored. It has been found possible to repeat this reversible oxidation and reduction of the dye several times, provided the reductant is added immediately after the formation of the transient pink color. The life period of the pink colored compound has been found to increase with an increase in the concentration of the sulphuric acid, until it reaches maximum stability in 12—14 N sulphuric acid. We have also noted that the stability of the intermediate pink compound increases with decreasing temperature. It will be seen further that in the presence of excess of oxidant, the life

period of the intermediate compound is very much reduced. The pink intermediate finally passes into an irreversible substance.

Sensitivity of the Copper Phthalocyanine Tetra Sulphonic Acid towards Various Oxidising Agents

The sensitivity of this indicator towards some oxidising agents has now been determined. One drop of the test solution is placed in the depression of a spot plate. One drop of sulphuric acid and one drop of the indicator solution are then added. The procedure is repeated with more dilute solutions until the transitory pink color is no more obtained. The results are summarised in Table 1.

Table 1

Oxidant	Ce^{4+}	MnO_4^-	VO_3^-	$Cr_2O_7^{2-}$
Identification limit (μg)	0.33	0.04	0.06	0.06
Dilution limit (approx.)	1 : 150,000	1 : 1,250,000	1 : 800,000	1 : 800,000

Note. In experiments with vanadate and dichromate, an overall sulphuric acid concentration of 12 N is maintained, while in experiments with ceric sulphate and permanganate the sulphuric acid concentration is adjusted to 1.0 N.

Determination of Iron (II) with Ceric Sulphate

Experimental

Ceric Sulphate Solution. This was prepared from a specimen of B. P. sample of cerous oxalate, which is free from iron but not free from the rare earths. However, these impurities do not interfere in oxidation reactions with ceric sulphate. The solution is standardised against A. R. sodium oxalate.

Ferrous Ammonium Sulphate. An approximately decinormal solution of ferrous ammonium sulphate is freshly prepared from a B. D. H., A. R. sample of Mohr's salt.

Indicator Solution. A 0.1 per cent solution of copper phthalocyanine tetra sulphonic acid in water has been used as the stock solution. Two drops of this solution have been used for every 60 ml of the titrating liquid. The color change of the indicator at the end point is from a turquois blue to a pink flash which is very sharp and distinct. 0.02 ml of 0.01 N ceric sulphate solution is sufficient to give the pink transient color.

Indicator Correction. Blank experiments have been carried out by the authors to determine the indicator correction both with the copper phthalocyanine tetra sulphonic acid and with the commercial dye, Sirius Light Turquoise Blue GL. A mixture of Fe^{III} and sulphuric acid in such concentrations as are present at the equivalence point of a usual Fe^{II} titration is taken. Two drops of the 0.1 per cent solution of the pure sample of the dye are added and the solution titrated with 0.01 N or 0.001 N ceric sulphate solution, until the turquoise blue color changes to the transitory pink. The results of such an investigation show that 0.02 ml of 0.01 N or 0.2 to 0.3 ml of 0.001 N ceric sulphate solution are necessary for producing the color change.

Note: With 0.001 N solution, no pink flash could be seen in the early stages. There was only a gradual decrease in the intensity of the turquoise blue color. This is

understandable because with such a dilute solution of the oxidant, the intensity of the pink flash produced is so weak that it is masked by the original blue. But towards the end when the blue has almost faded, the weak pink flash is indeed perceived.

Titration of Iron (II). The titration of approximately 0.1 N iron(II) solution has been carried out with ceric sulphate under varying conditions using the new indicator and the results are recorded in Table 2. The total initial volume of the titration mixture is 60 ml.

Table 2

Amount of Fe^{II} taken in millimoles	Acid added	Syrupy phosphoric acid (1.75 sp. gr.)	Amount of Fe^{II} found in millimoles	Character of end point
1.782	7.5 ml of 4 N H_2SO_4	nil	1.783	sharp
1.782	15.0 ml of 4 N H_2SO_4	nil	1.782	sharp
1.782	30.0 ml of 4 N H_2SO_4	nil	1.782	sharp
1.782	15.0 ml of 4 N H_2SO_4	5.0 ml	1.783	sharp
1.782	7.5 ml of 4 N HCl	nil	1.782	sharp
1.782	15.0 ml of 4 N HCl	nil	1.782	sharp
1.782	30.0 ml of 4 N HCl	5.0 ml	1.783	sharp

The ceric sulphate solution has been standardised against a solution of sodium oxalate potentiometrically in the usual manner. This has been used in the standardisation of the stock solution of Fe^{II} using ferroin as indicator. The results show that there is a good agreement between the values of Fe^{II} determined by the new indicator when compared with those obtained by the ferroin indicator. No indicator correction is applied in either case (see Table 3).

Table 3. *Titration of approximately 0.01 N Fe^{II} Solution with approximately 0.01 N Solution of Ceric Sulphate*

Amount of ferrous iron found by Ce^{4+} titration					
Potentiometric, millimoles	Ferroin indicator, millimoles	New indicator, millimoles	Potentiometric, millimoles	Ferroin indicator, millimoles	New indicator, millimoles
0.0968	0.0976	0.0969	0.1935	0.1942	0.1938
0.1450	0.1460	0.1452	0.2164	0.2172	0.2165

The values given in columns II and III or V and VI resp. of Table 3 are those obtained without applying any indicator correction. It will be noticed that the results of titrations, using the new indicator are in fair agreement with the potentiometric titration values; whereas the values using the ferroin indicator are somewhat high, when compared with the potentiometric titration results. The values obtained by using the ferroin indicator can be brought nearer the true values, by applying an indicator correction of 0.08 ml of 0.01 ceric sulphate for every drop of 0.025 molar ferroin indicator. It will thus be evident that the copper phthalocyanine tetra sulphonic acid indicator can be used without any indicator correction even for titrations with 0.01 N solutions, whereas an indicator correc ion is necessary with the ferroin indicator, while working with 0.01 N

solutions. It has been further noticed by the authors, that the color change of ferroin indicator takes place only gradually when titrations are made with 0.01 N solutions of ceric sulphate.

The titration of Fe^{II} with ceric sulphate using this indicator can be successfully carried out in solutions of an overall acidity of 0.5 to 2 N with respect to sulphuric acid or hydrochloric acid. In the case of hydrochloric acid solution, the intensity of the indicator color decreases during the titration due to the formation of the strongly coloured ferric chloride which alters the blue of the indicator. However, this does not in any way decrease the certainty with which the end point may be recognised or affect the precision of the results.

No change in titre value has been found whether the indicator is added in the beginning or in the end. The presence of calomel, mercuric chloride and stannic chloride has been found to have no influence on the functioning of this indicator. In some experiments an aliquot volume of a solution of ferric alum has been reduced in the conventional manner by the stannous chloride method. The excess stannous chloride is oxidised by adding excess mercuric chloride and the solution titrated with ceric sulphate using the new indicator and without the addition of any phosphoric acid. The end point has been found to be sharp at the true equivalence point.

A similar volume of the ferric alum solution was reduced in the Jones' reductor taking the usual precautions and the Fe^{II} obtained was titrated with the same ceric sulphate solution, using ferroin as indicator. The titre so obtained was found to agree with that obtained with the Cu-PTS indicator within $\pm$ 0.3 to 0.4%. We have also found that the presence of tungstic acid does not show any deleterious effect on the functioning of the indicator, unlike with diphenylbenzidine.

The high tintorial power of the Cu-PTS indicator and the sharpness of its end point make this indicator specially suitable for certain purposes. It can be used with advantage in titrations of iron II and other reductants in mixtures with colored ions, and in micro titrations. The fact that the indicator color is clearly seen even in turbid solution and that it is not effected by the presence of tungstic acid is important in the analysis of steels. The authors have also found that arsenic(III) does not interfere in the titration of iron(II) with ceric sulphate using this new indicator.

Use of Cu-PTS Indicator in the Titration of Ferrocyanide

Experimental

About 21.1 g of analytical reagent quality of potassium ferrocyanide (British Drug House Ltd.) is weighed, dissolved in water and the solution made up to one litre. This gives an approximately 0.05 N solution. The solution is stored in a clean dry amber coloured glass stoppered bottle. The solution is standardised potentiometrically with standard potassium permanganate which, in its turn, was

standardised against A. R. sodium oxalate. The ceric sulphate solution is standardised by titration against A. R. sodium oxalate.

In the determination of ferrocyanide with ceric sulphate using the new Cu-PTS indicator, two drops of the indicator are added to the titration mixture which is made up to 100 ml. The overall acidity is maintained at 0.5 N with respect to sulphuric acid. The results are given in Table 4.

Table 4

Titrations with 0.05 N solutions		Titrations with 0.01 N solutions		
			Ferrocyanide obtained	
Ferrocyanide taken (millimoles)	Ferrocyanide obtained (no indicator correction) (millimoles)	Ferrocyanide taken (millimoles)	without indicator correction (millimoles)	with indicator correction of 0.03 ml (millimoles)
0.2512	0.2510	0.03751	0.03766	0.03742
0.5024	0.5020	0.1125	0.1128	0.1126
0.3742	0.3738	0.05024	0.05040	0.05012
0.7484	0.7486	0.07502	0.07523	0.07500
0.7536	0.7540			

From Table 4 it is seen that the determinations made with Cu-PTS indicator are in good agreement with the theoretical values. While working with 0.01 N solutions, an indicator correction of 0.03 ml of 0.01 N ceric sulphate has been found to be necessary. The sharpness with which the color change is perceived makes this indicator specially suitable for this titration. The authors have found that it is rather difficult to follow the color change of ferroin in this titration.

Summary

1. The use of copper phthalocyanine sulphonic acid (Cu-PTS) as an oxidation-reduction indicator in volumetric analysis has been investigated by us for the first time.

2. It has been found that the dye functions as a very satisfactory indicator for the volumetric determination of iron(II) and potassium ferrocyanide by ceric sulphate. It can be used for micro titrations involving the use of 0.01 N and 0.001 N ceric sulphate solutions. The indicator can also be used for the titration of iron(II) in the presence of colored ions.

3. The change of color of the indicator at the equivalence point is from a turquois blue to a pink. The pink color appears as a flash leaving an almost colorless solution. We believe that the pink color is due to an intermediate oxidation product of copper phthalocyanine, which has the structure of a semiquinone.

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Volumetric Determination of Mercury(I) with Permanganate

By

G. Jagga Rao, K. Bhaskara Rao and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 7. Oktober 1957)

Peters[1] proposed an indirect method for the estimation of mercury(I) using potassium permanganate as an oxidant. He precipitated mercury(I) as the oxalate by treating with a known excess of standard sodium oxalate solution and estimated the unused oxalate in the filtrate by titration with standard solution of potassium permanganate. Randall[2] was perhaps the first to investigate the reaction between mercury(I) and potassium permanganate in acid medium. He found that the reaction between mercurous sulphate and potassium permanganate, in sulphuric acid medium, is irregular and cannot serve as a basis for the direct titration. However, Randall found that mercurous sulphate is quantitatively oxidized when treated with an excess of permanganate in sulphuric acid medium. He made use of the reaction for the determination of mercury(I) through the estimation of the unreacted permanganate with a standard iron(II) solution. We have now undertaken an investigation to achieve a direct titration of mercury(I) with potassium permanganate.

As the reaction between mercury(I) and potassium permanganate is too slow to serve as a basis for the direct titration, osmium tetroxide, silver sulphate, manganous sulphate and copper sulphate have been tried as catalysts and found to be ineffective in sulphuric acid medium. But the interesting observation has been made that the reaction between mercury(I) and potassium permanganate proceeds more rapidly in hydrochloric acid medium than in sulphuric acid medium, the speed of reaction increasing with increasing concentration of hydrochloric acid. But since the use of hydrochloric acid at a high concentration may not be permissible (due to its interaction with permanganate) we have attempted to achieve a sufficiently rapid reaction, even at low concentrations of hydrochloric acid making use of catalysts. Among the catalysts tried, iodine monochloride is found to be effective. In the presence of 2—5 ml of 0.02 M iodine monochloride solution in a total volume of 50 ml, the reaction is found to be rapid enough to provide a direct titration in 3 N

hydrochloric acid. But the presence of such large amounts of iodine monochloride makes the detection of the end point rather difficult through the ordinary method of observing the pink colour due to a slight excess of permanganate. The usual redox indicators like ferroin and N-phenylanthranilic acid also do not function satisfactorily in the presence of such large amounts of iodine monochloride in hydrochloric acid medium. Our attempts to detect the end point potentiometrically have also become futile. Hence, titrations have been carried out with an extractive end point making use of carbon tetrachloride for the purpose.

Table 1. *Influence of Hydrochloric Acid Concentration on the Permanganametric Titration of Mercury(I)*
Amount of mercury(I) taken = 0.4749 millimoles

Overall hydrochloric acid concentration	Amount of mercury(I) found in millimoles
1.0 N	0.4938
2.0 N	0.4772
3.0 N	0.4740
4.0 N	0.4741
5.0 N	0.4741

Table 2. *Permanganametric Determination of Mercury(I)*

Amount of mercury(I) taken in millimoles	Amount of mercury(I) found in millimoles
0.1124	0.1120
0.2062	0.2054
0.3186	0.3192
0.4301	0.4286
0.5148	0.5132
0.7199	0.7218
0.8334	0.8317

The *procedure* adopted is as follows: An aliquot volume of mercurous salt solution is pipetted into a 250 ml iodine flask followed by 5 ml of 0.02 M iodine monochloride solution and the requisite amount of concentrated hydrochloric acid and water to make up to 50 ml. About 5 ml of carbon tetrachloride are added and the mixture is titrated with a standard solution of potassium permanganate from the burette. When the purple colour in the organic layer attains the maximum intensity, the titration is continued with vigorous shaking till the carbon tetrachloride layer becomes colourless. The end point is found to be sharp and reversible. The results of experiments carried out to study the effect of varying the concentration of hydrochloric acid are recorded in Table 1.

It is seen from the results in Table 1 that the titration gives satisfactory results only when the hydrochloric acid concentration is kept at 3 N or above. At lower acidities the titre values obtained are higher than the true value. Some typical results are given in Table 2 out of a large number of determinations of mercury(I) carried out under the optimum conditions prescribed.

The results in Table 2 show that under the conditions prescribed the direct permanganametric titration of mercury(I) gives accurate results. We have also carried out experiments to see whether the sulphate ion has got any retarding effect on the reaction. It has been observed that the presence of sulphate ion up to an overall concentration of 1 N does not

effect the titration. But when the overall concentration of sulphate is 2 N errors ranging from 1 to 2 percent are obtained.

Summary

A new permanganametric procedure has now been developed for the direct volumetric titration of mercury(I) to an iodine monochloride end point.

One of the authors, K. Bhaskara Rao, wishes to express his grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship and the authorities of Andhra University for kind permission to work in the Chemical Laboratories.

References

[1] Peters, C. A.: Amer. J. Sci. **9**, 401 (1900). — [2] Randall, D. L.: Amer. J. Sci. **23**, 137 (1907).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Vanadametry*

Determination of Hydroxylamine — Use of Copper Sulphate as Catalyst

By

H. S. Gowda, K. Bhaskara Rao and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 7. Oktober 1957)

Hofmann and Küspert[1] appear to have been the first to make use of vanadate as an oxidant for the estimation of hydroxylamine. They have estimated hydroxylamine by treating with an excess of ammonium metavanadate in sulphuric acid medium and measuring the liberated nitrogen gasometrically. Alternatively the vanadyl salt produced is titrated with a standard solution of potassium permanganate. Kurtenacker and Neusser[2] showed that ammonium metavanadate acts on a slightly alkaline solution of hydroxylamine to give a mixture of gases NH_3, NO, N_2O and N_2. In neutral solution the reaction is slow and N_2O and NH_3 are found to be the products. They have also found that in acid solution hydroxylamine is oxidised to nitrous oxide and nitrogen nearly quantitatively. The course of the reaction would chiefly depend upon the hydrogen ion concentration.

* See also Z. analyt. Chem. **156**, 180 (1957).

In view of the divergence between the results of Hofmann and Küspert and those of Kurtenacker and Neusser, the present authors have carried out a reinvestigation of the analytical aspects of the reaction between hydroxylamine and sodium vanadate in acid solution. Preliminary experiments have shown that the oxidation of hydroxylamine by sodium vanadate in sulphuric acid medium is slow at the room temperature. Experiments have been therefore carried out at the temperature of the boiling water bath and the results are given in Table 1.

Table 1. *Reaction between Hydroxylamine and Sodium Vanadate in Sulphuric Acid Medium at 98° C*

20 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + X ml of about 0.025 M hydroxylamine hydrochloride solution + 5 ml of 9 N sulphuric acid + water to make up to 50 ml—kept in the boiling water bath for 2 minutes—cooled and titrated the excess vanadate with standard ferrous ammonium sulphate using diphenyl benzidine (D. B.) as indicator

Amount of hydroxylamine hydrochloride taken in millimoles	Amount of hydroxylamine hydrochloride oxidised in millimoles on the basis of the equation	
	$2NH_2OH + (0) \rightarrow N_2 + 3H_2O$	$2NH_2OH + 2(0) \rightarrow N_2O + 3H_2O$
0.0551	0.0642	0.0321
0.1378	0.1512	0.0756
0.2755	0.3022	0.1511
0.4133	0.4510	0.2255
0.5510	0.6022	0.3011

From the results in Table 1, it is evident (1) that the amount of hydroxylamine oxidized does not correspond quantitatively either to nitrogen formation or nitrous oxide formation and (2) that although nitrogen is the main reaction product, some nitrous oxide and other products may also appear. In the following experiments the authors have investigated the influence of acid concentration on the reaction between hydroxylamine and vanadic acid. The results are recorded in Table 2.

From the results in Table 2, it will be seen that at no acid concentration, does the amount of hydroxylamine oxidized correspond to equation (1) leading to the formation of nitrogen. Some reaction appears to take place according to equation (2) as well.

Use of Specific Catalysts. The results of the authors reported above are in agreement with those of Kurtenacker and Neusser, who reported the formation of nitrogen and nitrous oxide by the action of vanadic acid on hydroxylamine in acid medium, contrary to the results of Hofmann and Küspert who reported the formation of only nitrogen. Thus, vanadic acid acts on hydroxylamine simultaneously along two paths

$$2\,NH_2OH + V_2O_5 \rightarrow N_2 + 3\,H_2O + V_2O_4 \text{ and} \quad (1)$$

$$2\,NH_2OH + 2\,V_2O_5 \rightarrow N_2O + 3\,H_2O + 2\,V_2O_4. \quad (2)$$

Table 2. *Influence of Acid Concentration on the Reaction between Hydroxylamine and Sodium Vanadate at 98° C*

20 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + 10 ml of about 0.025 M hydroxylamine hydrochloride solution + sulphuric acid to keep the overall acidity at X N + water to make up to 50 ml—kept in the boiling water bath for 2 minutes—titrated with standard ferrous ammonium sulphate.

Amount of hydroxylamine hydrochloride taken = 0.2755 millimoles

Overall sulphuric acid concentration normality	Amount of hydroxylaminehydrochloride oxidised to nitrogen in terms of the equation $2\,NH_2OH + (O) \rightarrow N_2 + 3\,H_2O$ in millimoles
0.20	0.3526
0.54	0.3160
0.90	0.3022
0.44	0.2932
1.98	0.2884
2.52	0.2816
3.06	0.2840
3.60	0.2840
6.00	0.3710
8.00	0.4076

Table 3. *Influence of Hydrochloric Acid on the Reaction between Hydroxylamine and Sodium Vanadate*

10 ml of about 0.05 N vanadate solution + 5 ml of about 0.025 M hydroxylamine hydrochloride solution + concentrated hydrochloric acid to keep the overall acidity at X N—kept for 10 minutes at 30° C—then titrated the unreacted vanadate with ferrous ammonium suphate using D. B. or N-phenylanthranilic acid (N.P.A.) as redox indicators.

Amount of hydroxylamine hydrochloride taken = 0.1220 millimoles

Overall hydrochloric acid concentration	Amount of hydroxylamine oxidised to N_2O in millimoles	
	Without catalyst	with 1 ml of 5% $CuSO_4$ solution
1 N	0.0098	0.0296
2 N	0.0345	0.0508
3 N	0.0459	0.0918
4 N	0.0688	0.1164
5 N	0.0917	0.1214
6 N	0.1005	0.1216

Attempts have, therefore, been made by the authors to find out some catalysts which may specifically catalyse one of the two reactions in preference to the other. Copper sulphate, ammonium molybdate and iodine monochloride have been tried as catalysts, out of which copper sulphate has been found to be effective in catalysing reaction (2) at the room temperature. A large number of experiments have shown that this specific catalysis is more effective in hydrochloric acid medium than in sulphuric acid medium. The results in Table 3 show that the reaction speed increases with increasing concentration of hydrochloric acid.

The results in Table 3 (p. 119) show that sodium vanadate oxidises hydroxylamine hydrochloride quantitatively to N_2O, if the experiment is conducted in about 5—6 N hydrochloric acid medium in the presence of the catalyst e. g. copper sulphate. From this, it follows that hydroxylamine hydrochloride can be estimated with sufficient degree of accuracy by the catalysed vanadametric procedure now developed. A large number of determinations have been carried out, from which some typical results are given in Table 4.

Table 4

X ml of sodium vanadate + Y ml of hydroxylamine hydrochloride + 1 ml of 5% copper sulphate + concentrated hydrochloric acid to keep the overall acidity at 5—6 N — kept for 10 min. at the room temperature — titrated the excess vanadate with ferrous ammonium sulphate using N. P. A. as indicator

Amount of hydroxylamine hydrochloride taken in millimoles	Amount of hydroxylamine hydrochloride found in millimoles
0.1024	0.1021
0.1220	0.1216
0.1437	0.1432
0.1952	0.1945
0.2438	0.2431
0.2642	0.2636
0.3086	0.3080

Summary

We have found that sodium vanadate oxidises hydroxylamine quantitatively and rapidly to nitrous oxide, even at the room temperature, if the reaction is carried out in 5—6 N hydrochloric acid medium using copper sulphate as catalyst.

One of the authors, K. Bhaskara Rao, desires to thank the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship, and the authorities of the Andhra University for providing the research facilities.

References

[1] Hofmann, K. A., and F. Küspert: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 64 (1898); cf. Z. analyt. Chem. **40**, 420 (1901). — [2] Kurtenacker, A., and R. Neusser: Z. anorg. allg. Chem. **130**, 199 (1923); **131**, 27, 310 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **78**, 74 (1929).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. W. Bahrdt und R. Scheer, Stöchiometrische Aufgabensammlung. 6., durchgesehene Auflage. 118 Seiten (Sammlung Göschen Bd. 452). Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1957. Preis geb.: 2,40 DM.

Das Bändchen bringt in gedrängter Folge 463 Aufgaben aus den Gebieten der analytischen, technischen und physikalischen Chemie, wobei auch viele Daten aus der Geschichte der Chemie aufgezeichnet werden. In einem Anhang, der fast die Hälfte des gesamten Bändchens einnimmt, werden die Lösungen zu fast allen Aufgaben erläutert.

Hervorzuheben sind die Begriffsbestimmungen aus dem Gebiete der Sprengstoffe, jedoch vermißt man Aufgaben über die Gasanalyse nach Hempel und nach Drehschmidt. Dieses kleine Versäumnis, das in den folgenden Auflagen nachgeholt werden kann, schmälert den Wert der Aufgabensammlung keineswegs. Sie ist dem Studierenden der Chemie besonders in den ersten Semestern wärmstens zu empfehlen. O. Fuchs

W. I. Perelman (unter der Redaktion von B. W. Nekrassow), *Taschenbuch der Chemie*. XX, 580 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956.

Das Taschenbuch ist eine Übersetzung der im Jahre 1954 erschienenen 3. Auflage des russischen Originals, wobei aber verschiedene Kapitel den deutschen Gegebenheiten angepaßt worden sind. Bei der Nomenklatur sind die Genfer Richtlinien weitestgehend berücksichtigt. Der wesentliche Inhalt des Taschenbuches gliedert sich in die Kapitel Chemische Elemente, Anorganische Verbindungen (Nomenklatur, physikalische Konstanten, Minerale, Handels- und Vulgärnamen chemischer Produkte, Düngemittel, Giftstoffe in der Landwirtschaft), Organische Verbindungen (Nomenklatur, physikalische Konstanten, organische Lösungsmittel, hochmolekulare Verbindungen, Farbstoffe, Vitamine, Antibiotica), Physikalische Eigenschaften der festen und flüssigen Stoffe, Gase, Luft, Verbrennung, Wasser, Lösungen, Elektrochemie, Chemische Analyse, Angaben zur Laboratoriumspraxis, Physik, Maßeinheiten, Mathematik. Diese kurzen Inhaltsangaben zeigen, daß das Taschenbuch in mancher Hinsicht eine willkommene Ergänzung der bekannten deutschen Werke bilden kann.

XV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Lissabon, 8.—16. IX. 1956. Hauptvorträge und Sektionsvorträge (Experientia Supplementum V). 240 Seiten. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1956.

Der Band enthält folgende Vorträge: A. Tiselius, *The Analysis of Macromolekular and Colloidal Systems by some Physico Chemical Methods;* A. J. P. Martin, *Gas Liquid Chromatography;* I. M. Kolthoff, *Interpretation of Acid-Base Titrations in Glacial Acetic Acid;* F. Feigl, *Qualitative Organic Analysis: Specially Spot Tests;* F. Burriel-Martí, *Problèmes actuels que présente la chimie analytique de quelques éléments a l'état de trace;* G. Charlot, *Réactions analytiques chimiques et éléctrochimiques;* K. Cruse, *Die Hochfrequenztitration in der analytischen Chemie;* G. Duyckaerts, *Progrès en analyse spectrale moléculaire quantitative;* J. Debiesse,

La France et l'énergie atomique; G. Schwarzenbach, *Organische Komplexbildner;* G. Wernimont, *The Basis for Interpreting Results from a Testing Process;* M. K. Zacherl, *Adsorption und Trennung;* A. H. de Carvalho, *L'évolution de la chimie analytique: Quelques aspects et conséquences;* R. J. Forbes, *Standardisation of Analytical Methods and its Problems.*

G. Margit, *Bibliographie der ungarischen chemischen Literatur 1926—1945.* 319 Seiten. Verlag der ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1957.

Unter Hinweis auf früher erschienene Zusammenstellungen der ungarischen chemischen Literatur von 1901—1925 und 1946—1950 bringt der Verf. in dem vorliegenden Buch die Bibliographie für den zwischenliegenden Zeitabschnitt. Die Zusammenstellung, die 8118 Veröffentlichungen umfaßt, betrifft nur die in Ungarn erschienenen Werke, also nicht die Veröffentlichungen von ungarischen Forschern im Ausland. Die analytisch-chemischen Abhandlungen sind zum großen Teil in dem Abschnitt „Analytik" (853 Hinweise) enthalten.

A. von Antropoff, *Experimentelle Einführung in die Chemie.* 4. neubearbeitete und verbesserte Auflage. 96 Seiten. Verlag für angewandte Wissenschaften, Baden-Baden 1955. Preis Ganzl. 9,80 DM., verbilligte brosch. Ausg. f. Studenten 6,80 DM.

Die vorliegende 4. Auflage der bekannten „experimentellen Einführung" von Antropoff ist ein photomechanischer Neudruck der 3. Auflage[1], der mancherlei, zum Teil in einem Anhang zusammengefaßte Verbesserungen enthält.

H. Kurtenacker

Quantitative Beugungs- und Absorptionsröntgenanalyse mit monochromatischem Licht. Am Beispiel binärer Systeme von α-Quarz mit Tridymit, Gips, Calciumhydroxyd oder Calciumfluorid verifiziert D. H. Lennox[2] eine theoretisch hergeleitete Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Konzentration (Gewichtsanteil) und dem Intensitätsverhältnis zwischen einer den Gewichtsanteil x_1 der Komponente 1 enthaltenden Probe (J_1) und einer nur aus der Komponente 1 bestehenden Probe $[(J_1)_0]$ angibt. Die Gleichung lautet: $x_1 = [J_1/(J_1)_0] \cdot [\mu_s^*/\mu_1^*]$, wobei μ_s^* der Massenabsorptionskoeffizient der gemischten und μ_1^* der der reinen Probe ist. Zur Messung des Verhältnisses der Absorptionskoeffizienten kann entweder monochromatische oder polychromatische Strahlung benutzt werden, wobei die erste Möglichkeit den Vorteil hat, daß einige Fehlerquellen entfallen, wie z. B. die Empfindlichkeitskurve des Geigerzählers und die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge. Gegenüber der Methode mit innerem Standard ist die beschriebene Beugungs- und Absorptionsmethode mit monochromatischer Strahlung besonders bei Mehrkomponentensystemen vorteilhaft. Leider ist in der Arbeit die experimentelle Technik nur unvollständig beschrieben.

F. Rosendahl

Thermische Capillaranalyse. F. J. Lauer[3] macht weitere Mitteilungen über das bereits früher[4] beschriebene Verfahren, das der Papierchromatographie äußerlich ähnelt, aber zum Unterschied von dieser mit großen Substanzmengen und in einer mit Lösungsmitteldampf nicht gesättigten Atmosphäre arbeitet. Bei Versuchstemperaturen bis zu 110° C wird die Höhe gemessen, bis zu welcher die flüssige oder geschmolzene Untersuchungssubstanz in 1 Std in einem in der Flüssigkeit senkrecht

[1] Vgl. diese Z. **101**, 116 (1935).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 766—770 (1957). Occupational Health Division, Ottawa.

[3] Fette u. Seifen **59**, 140—142 (1957). Inst. f. Kolloidkunde u. med.-biol. Lab. Poppenhausen a. d. Wasserkuppe.

[4] Lauer, F. J.: Fette u. Seifen **57**, 789 (1955); vgl. diese Z. **152**, 214 (1956).

hängenden Papierstreifen (20 × 1 cm) aufsteigt. Diese „Stundensteighöhe" wird von Beimengungen, sofern sie mehrere Prozent übersteigen, meßbar beeinflußt und erlaubt Rückschlüsse auf die Natur und die Reinheit der geprüften Substanzen, wie der Verfasser an *ölarmen Paraffinen* und anderen Materialien *(Bienenwachs, Ozokerit, Lein-* u. a. *Ölen)* nachweist. F. NEUMANN

Gaschromatographie. C. PHILLIPS[1] gibt einen *Überblick über die Gaschromatographie* und beschreibt das Prinzip der Methode, die heute üblichen Apparaturen und Empfänger sowie die Anwendungsmöglichkeiten zur qualitativen und quantitativen Analyse und zum präparativen Arbeiten.

H. H. HAUSDORFF[2] erörtert *die quantitativen Methoden der Gaschromatographie.* — *Meßmethoden.* Die Fläche einer Bande ist in erster Annäherung direkt proportional der molaren Konzentration der entsprechenden Komponente. Die Bandenfläche kann mit Hilfe eines elektronischen oder elektronisch-mechanischen Integrators direkt ermittelt werden. Hat die Bande die Form einer Glockenkurve, kann die Fläche aus dem Produkt Höhe × Halbwertsbreite in erster Näherung berechnet werden. Da die Bandenbreite der einzelnen Komponenten mit zunehmenden Retentionszeiten wächst, können letztere selbst in manchen Fällen als quantitatives Maß anstelle der Halbwertsbreiten verwendet werden. Für die routinemäßige Kontrolle qualitativ gleichbleibender Gemische eignet sich zur quantitativen Auswertung bei symmetrischen Banden ebenso die Spitzenhöhe. — *Arbeitsmethoden.* Dient die Bandenfläche als Meßgröße, wird die Gesamtfläche aller Banden gleich 100% gesetzt und dann der Anteil der einzelnen Fläche errechnet. Voraussetzung ist dabei eine gleiche Differenz zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases und allen Komponenten. Bei Verwendung der Spitzenhöhen ist die Aufnahme einer möglichst ähnlich zusammengesetzten Eichmischung unumgänglich. — Ebenso ist eine Auswertung mit Hilfe eines beigegebenen Standards möglich. Dieser muß chemisch den in der Probe enthaltenen Komponenten ähnlich sein und soll eine bezüglich der Mischung mittlere Retentionszeit haben. Die einzelnen Bandenflächen bzw. Spitzenhöhen werden zur Fläche bzw. Spitzenhöhe des Standards in Beziehung gesetzt. Beide Möglichkeiten liefern etwa die gleiche Genauigkeit. — Ein direkter Schluß (ohne Kontrollgröße) von Bandenfläche bzw. Spitzenhöhe auf die Konzentration ist nur durchführbar, wenn reproduzierbare Substanzmengen auf die Säule gegeben werden. Hierzu dienen die im einzelnen beschriebenen Gasproben- und Flüssigproben-Einlaßteile. — *Fehlerquellen.* Temperaturschwankungen bringen vor allem Fehler bei Verwendung der Spitzenhöhen (bei Zimmertemperatur und maximaler Empfindlichkeit führt 0,5° C Temperaturschwankung zu Änderungen der Spitzenhöhe von 0,5%). Die Strömungsgeschwindigkeit (bzw. der Trägergasdruck) hat einen großen Einfluß auf die Trenneffekte (Auflösung des Chromatogrammes). Die Bandenflächen werden von Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit stärker beeinflußt als die Spitzenhöhen. — Da die Empfindlichkeit der Messung von der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten des Trägergases und der zu messenden Komponente abhängt, muß eine Korrektur bei Trägergasen geringer Leitfähigkeit (z. B. Stickstoff) angebracht oder es darf nur mit Eichkurven gearbeitet werden.

M. J. E. GOLAY[3] gibt einen *Überblick über die mathematischen Beziehungen zwischen einer gaschromatographischen Säule und den elektrischen Verhältnissen bei der telegraphischen Übermittlung.* Mit Hilfe eines einfachen elektrischen Ersatzschaltbildes für die Wirkungsweise einer gaschromatographischen Säule und der

[1] Svensk. kem. Tidskr. **69**, 199—212 (1957). Univ. Oxford, (England).
[2] Chemiker-Ztg. **81**, 392—396 (1957).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 928—932 (1957). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn.

bekannten Telegraphengleichung (siehe hierzu auch REIMANN[1] sowie J. R. CARSON[2]) werden die einfachen Beziehungen der Gaschromatographie — Fließgeschwindigkeit einer Komponente, Form der Elutionskurve, optimale Strömungsgeschwindigkeit für maximalen Trenneffekt, Abhängigkeit des Trenneffektes von der Säulenlänge und den Diffusionsparametern — abgeleitet. Hierbei ergibt sich, daß der Probenkonzentration in der beweglichen oder festen Phase in der Gaschromatographie eine lineare Kombination aus Strom und Spannung in dem Ersatzschaltbild entspricht.
D. JENTZSCH

Für die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenoxyd benutzen G. KYRYACOS und C. E. BOORD[3] eine gewöhnliche, aus vier jeweils 1,22 m langen Teilen zusammengesetzte Kolonne (lichte Weite 5 mm), die mit Kieselgur[4] („Molecular sieve", Typ 5 A, Linde; 30—60 mesh; bei 350° C in Vakuum aktiviert) beschickt und mit Helium bzw. Argon als Trägergas (25 ml/min) in einem auf 100° C geheizten Mantel betrieben wird. Bei Elution mit Helium ist die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff kleiner als beim Arbeiten mit Argon. Die Anordnung wird zur Analyse der Verbrennungsgase aus kühlen Hexan-Luft-Flammen benutzt. Die Trennungen sind vollständig und reproduzierbar.
H. HARTKAMP

S. A. GREENE und H. PUST[5] teilen Versuchsergebnisse zur *Auftrennung eines Gemisches aus Wasserstoff, Luft, Kohlenmonoxyd, Methan, Äthan, Kohlendioxyd, Äthylen, Propan, Acetylen, Propylen, i-Butan, n-Butan, i-Butylen, cis-2-Buten* und *Butadien* an 6 m langen Silicagel- und Aluminiumoxydsäulen (Korngröße 20 bis 40 mesh) mit. Es wird ein früher beschriebenes Gerät benutzt[6]. Das Trägergas Helium strömt mit 70 ml/min, die Temperatur wird innerhalb von 65 min von 5° auf 155° C gesteigert. Eine Silicagelsäule trennt die niedersiedenden Komponenten gut, die anderen Verbindungen werden jedoch nicht befriedigend aufgelöst. Für letztere eignet sich eine Aluminiumoxydsäule besser. Diese ist auch gekennzeichnet durch die irreversible Adsorption von Kohlendioxyd an Aluminiumoxyd.

R. K. BEERTHUIS und J. G. KEPPLER[7] berichten über die *gaschromatographische Trennung der Methylester gesättigter Fettsäuren der C-Zahlen* C_{12}—C_{26} in 90 min. — Als Gerät wurde hierzu das von A. J. P. MARTIN und A. T. JAMES[8] beschriebene Gasdensitometer verwendet. Als Träger diente „Celite 545" (Korngröße 300—600 μ), das mit folgenden mobilen Phasen getränkt sein konnte: „Apiezon L", Siliconöl „Dow Corning", Siliconfett (Edwards) und „Polythene alkathene, grade 2" (I.C.I.). Die Arbeitstemperatur lag bei 257° C, die Säulenlänge betrug 113 cm, der Säulendurchmesser 0,4 cm. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Fließgeschwindigkeit von 24 ml/min genommen.
D. JENTZSCH

---

[1] REIMANN-WEBER: Die Partiellen Differentialgleichungen der Mathematischen Physik. Bd. 2, S. 306—314, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1901.

[2] Electric Circuit Theory and the Operational Calculus, S. 100—103, McGraw-Hill, New York, 1926.

[3] Analyt. Chemistry **29**, 787—788 (1957). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[4] JAMES, A. T., u. A. J. P. MARTIN: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **29**, 1055 (1957). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif. (USA).

[6] GREENE, S. A., M. L. MOBERG und E. M. WILSON: Analyt. Chemistry **28**, 1369 (1956); vgl. diese Z. **156**, 119 (1957).

[7] Nature (Lond.) **179**, 731—732 (1957). Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Holl.).

[8] Biochemic. J. **63**, 138 (1956); vgl. diese Z. **154**, 438 (1957).

Die gaschromatographische Trennung von Schwefelwasserstoff, Methyl-, Äthyl- und Propylmercaptan, Dimethyl- und Diäthylsulfid, Dimethyldisulfid und Thiophen, die Trennung der *Mercaptane von den entsprechenden Alkoholen,* der *Schwefelverbindungen von leichten Kohlenwasserstoffen (n-Pentan und Isopentan)* und die Trennung *von Benzol und Thiophen* gelingt nach Angaben von S. A. Ryce und W. A. Bryce[1] an einer Kolonne üblicher Bauart (Länge etwa 120 cm, Durchmesser 5 mm), die als flüssige Phase Trikresylphosphat auf Celite 545 (Gewichtsverhältnis 30:70) enthält und mit Helium als Trägergas betrieben wird. Der Indicator (Wärmeleitfähigkeitszelle) ist in einem Messingblock untergebracht; das Vergleichselement liegt unmittelbar im Gasstrom. Zur Verminderung der Elutionsdauer und der Retentionsvolumina wird die Kolonnentemperatur stufenweise programmgesteuert erhöht. Die dadurch bedingte Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit kann als Maß für die Kolonnentemperatur benutzt werden. Bei zu hohen Temperaturen sind die Trennungen unvollständig (z. B. Benzol-Thiophen bei 115° C). Die Elutionsfolge wird dabei nicht verändert. Die Bestimmungsgrenzen lassen sich bei Substanzen mit genügend hohem Dampfdruck, z. B. Äthylmercaptan, Kp 34,7° C, durch Ausmessen der integralen Flächen der Elutionsbanden ermitteln, die man mit Dampf-Luft-Verdünnungsreihen erhält. Die Bestimmungsgrenze für Äthylmercaptan ist unter den vorliegenden Bedingungen 0,03 cm^2 Bandenfläche, entsprechend $2 \cdot 10^{-8}$ Mol Äthylmercaptan. — Die Retentionsvolumina hängen in erster Linie von der Polarität (Dipolmoment) der betreffenden Verbindungen ab. Eine Ausnahme macht die Trennung von Thiophen und Diäthylsulfid an Trikresylphosphatkolonnen. Das stärker polare Diäthylsulfid (1,51 Debye) hat ein geringeres Retentionsvolumen als das Thiophen (0,6 Debye). An Paraffinöl-Kolonnen ist die Reihenfolge umgekehrt.

Ein außerordentlich vielseitiges und anpassungsfähiges Gerät zur Gaschromatographie wird von G. K. Ashbury, A. J. Davies und J. W. Drinkwater[2] beschrieben. An eine Registriereinheit üblicher Bauart schließen sich zwei vollständige Kolonneneinheiten an, die für Arbeitstemperaturen bis 350° C ausgelegt sind. Die mit Netzfrequenz arbeitende Temperaturregelung läßt bei 300° C eine Regelgenauigkeit von $\pm$ 1° C zu, bei niedrigeren Temperaturen ist sie noch besser. Die Aufheizzeit der Kolonnen ist mit Hilfe einer Heißluftumwälzung und dank der geringen Wärmekapazität der Kolonneneinheiten sehr kurz gehalten. Eine Kolonnentemperatur von 200° C wird bei einer Leistungsaufnahme von 1,5 kW in 10 min erreicht, der Wärmeverlust bei dieser Temperatur beträgt 250 Watt, bei 300° C 400 Watt. Als Indicator dient bei jeder Kolonne eine Differentialwärmeleitfähigkeitsmeßzelle (Katharometer) aus zwei 25 μ starken, 100 mm langen Platindrähten in Wheatstone-Brückenanordnung, die in Bohrungen eines Stahlblocks montiert und über eine Ausfrierfalle hintereinandergeschaltet sind. Der Block wird seinerseits durch einen Ofen auf konstanter, regelbarer Temperatur gehalten. — Die Einzelheiten des Aufbaus sind den sehr ausführlichen Abbildungen des Originals zu entnehmen. Die Arbeitsweise des Gerätes wird an einigen Beispielen — Gemischen von C_{12}—C_{19}-*Normalparaffinen, höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren* — demonstriert.

H. Hartkamp

Gasanalyse. *Eine halbautomatische Apparatur* zur Gasanalyse beschreibt V. A. Kolobichin[3]. Sie ist ähnlich aufgebaut wie der Orsat-Apparat. Das zu untersuchende Gas wird mit einer Wasserpumpe nach dem Syphonprinzip durch die Apparatur gedrückt. Für die Bestimmung von Olefinen im Gemisch mit Grenz-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 925—928 (1957). Univ. Vancouver, Brit. Columbia.
[2] Analyt. Chemistry **29**, 918—925 (1957). Shell Research, Ltd., Chester (England).
[3] Zavodskaja Laborat **23**, 500—501 (1957) [Russisch].

kohlenwasserstoffen wird das Gas automatisch in die Absorptionsgefäße übergeleitet, wo die Olefine in saurer Quecksilbersulfatlösung absorbiert werden. Die Ergebnisse der Olefinbestimmung stimmen mit den in einer Orsat-Apparatur erhaltenen Resultaten überein.

V. V. Šalja[1] berichtet über eine *Apparatur zur Entnahme von Gasproben bei niedrigen Drucken.* Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem Vakuumexsiccator mit zwei Hähnen, in welchem sich, verbunden mit dem einen Hahn, ein dünner, leicht dehnbarer Gummiballon befindet. Durch Evakuieren des Exsiccators durch den zweiten Hahn kann der Ballon mit der Gasprobe gefüllt werden, durch Aufheben des Vakuums kann das Gas aus dem Gummiballon wieder herausgedrückt werden. Die Apparatur ist bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung von Methanol (Hauptprodukte CO und H_2) verwendet worden.

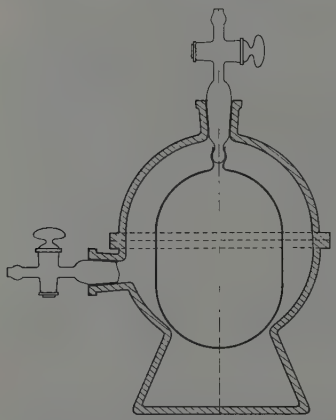

Abb. 1. Apparatur zur Entnahme von Gasproben bei niedrigen Drucken nach Šalja

W. Böhm

H. Kögler, M. Hultschig, J. Fischer und G. Weidenbach[2] führen *die automatische Gasanalyse in der Betriebskontrolle* nach dem Prinzip der Gasphasenchromatographie in ähnlichen Apparaten durch wie B. F. Dudenbostel jr. und W. Priestley jr.[3]. Bei diesen erfolgt die Zerlegung des Gasgemisches an einer Silicagelsäule. Gemessen wird die Differenz der Ad- bzw. Desorptionswärmen des zerlegten Gasstromes gegenüber Luft an Silicagel, wobei ein Amplitudenschreiber Verwendung findet. — Verff. zeigen ein vollautomatisches Gerät, bestehend aus Analysenschrank, elektronisch gesteuertem Zeitgeber und Anzeigegerät (Kompensograph) sowie einen halbautomatisch arbeitenden Chromatographen ohne elektronischen Zeitgeber in der Ansicht, wobei eine Gasanalyse in wenigen Minuten durchgeführt werden kann. Die Apparate werden zur Analyse der in der Butandestillationsanlage anfallenden Gasgemische von Methan, Äthan, Propan, i-Butan und n-Butan benutzt.

Hildegard Pluskal

Die Herstellung empfindlicher Nachweisstifte für geringe Mengen Phosgen, Blausäure, Chlorcyan und Lewisit wird von B. Witten und A. Prostak[4] beschrieben. Die Verfärbung ist abhängig von der Konzentration c des Gases und der Einwirkungszeit t; das Produkt $c \cdot t$ ist annähernd konstant. Man kann deshalb durch Messung der Zeit t bis zu einer bestimmten Verfärbung halbquantitative Angaben über die Konzentration machen, sofern man auf Konstanz von Temperatur und Luftströmung achtet. Die Stifte sind ziemlich spezifisch. Viel Chlor stört jedoch. — *Herstellung der Stifte. 1. für Chlorcyan.* Man vermischt 10% 4-Benzylpyridin, 4% Barbitursäure und 86% Blanc fixe (gefälltes $BaSO_4$) im Mörser, wobei

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 501 (1957) [Russisch]. Pisarševski-Inst, Akad. Wiss.

[2] Chem. Techn. **9**, 220 (1957). VEB-Kombinat „Otto Grotewohl" Böhlen.

[3] Ind. Engng. Chem. **48**, 55 A (1956).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 885—887 (1957). US Army Chem. Warfare Labor., Army Chemical Center, Md. (USA).

das flüssige Benzylpyridin durch die trockenen Bestandteile absorbiert wird. Dann preßt man aus 15 g-Anteilen der Masse Stifte in einem Zylinder von etwa 1,6 cm Durchmesser mit einem Druck von 420 Atm. Stempel und Zylinder werden vor Gebrauch mit Siliconhahnfett gefettet. Der weiße Strich des Stiftes färbt sich durch Chlorcyan zuerst Rot und später Blau. $c \cdot t = 1$ mg · min/m³ entsprechend 0,4 ppm/min. *2. für Blausäure.* Ein Stift aus 14% Chloramin und 86% Blanc fixe bewirkt eine Umwandlung der Blausäure durch Chlorierung in Chlorcyan. Wendet man gleichzeitig den Nachweisstift für Chlorcyan an, dann verfärbt sich der Strich bei Anwesenheit von Blausäure nach Rotblau. $c \cdot t = 5$ mg · min/m³ $\cong$ 5 ppm/min. Die Haltbarkeit beider Stifte beträgt mindestens 3 Jahre. *3. für Phosgen.* Man tränkt 88% Blanc fixe mit einer Lösung von 2% 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und 5% N-Phenylbenzylamin in reichlich Benzol und läßt das überschüssige Benzol über Nacht verdampfen. Dann imprägniert man die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von 5% Na_2CO_3 in der Kälte, läßt trocknen, pulverisiert und preßt zu Stiften. Die leicht gelben Striche werden in Anwesenheit von Phosgen rot, wobei größere Mengen HCl in der Gasphase wegen Zerstörung der Soda stören. $c \cdot t = 0{,}03$ mg · min/m³ $\cong$ 0,008 ppm/min. Die Haltbarkeit beträgt mindestens 1 Jahr. Da die Farbe bei großen Phosgenkonzentrationen verblaßt, (an frischer Luft kehrt sie zurück), verwendet man in diesen Fällen vorteilhaft den für Lewisit beschriebenen Stift. Einen um 50% weniger empfindlichen Nachweisstift für Phosgen erhält man durch Tränken von weißen Kalkweißstiften mit einer Lösung von 1 g 2-Amino-4,4′-bis-(dimethylamino)-benzophenon, 0,5 g 4,4′-Bis-(dimethylamino)-benzophenon (Michlers Keton) und 5 g N-Phenyl-1-naphthylamin in 80 ml Aceton. Nach 24 Std läßt man an der Luft bei Zimmertemperatur trocknen. *4. für Lewisit.* Man tränkt 95% Blanc fixe mit einer Benzol-Chloroformlösung von 5% 4,4′-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, läßt über Nacht an der Luft und anschließend 12 Std im Vakuum verdampfen und preßt aus der pulverisierten Substanz wie üblich Stifte. Bei Gegenwart von Lewisit oder Äthyldichlorarsin färben sich die Striche intensiv grünblau, bei hohen Phosgenkonzentrationen purpur. Chlor und Chlorcyan färben leicht grau. HILDEGARD PLUSKAL

Über die Analyse der bei der Chlorierung von Oxyden und anderen Verbindungen der Metalle entweichenden Gase berichten A. S. BERENHARD und M. T. GLUŠKOVA[1]. Die Gase bestehen aus CO, CO_2, Cl_2, Phosgen, HCl, O_2 und N_2. Die Verfasser verwenden einen Gasanalysator WTI-1 vom Orsat-Typus, dessen Pipetten wie folgt gefüllt sind: 1. 30%ige Kalilauge zur Adsorption von CO_2 und $COCl_2$ zusammen, 2. 2%ige NaJ-Lösung in absolutem Aceton zur $COCl_2$-Adsorption, 3. gesättigte NaCl-Lösung, mit Salzsäure angesäuert, 4. alkalische Pyrogallollösung (O_2), 5. zwei Pipetten mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung zur Adsorption von CO und 6. 10%-ige H_2SO_4 zum Abfangen von Ammoniakdämpfen aus der vorhergehenden Pipette. Chlor und Chlorwasserstoff werden vor Bestimmung der anderen Gasbestandteile an Sb_2S_3 bzw. Zink adsorbiert, die sich in zwei Pipetten in 1%iger Stärkelösung verteilt befinden. Der Anwendungsbereich der Methode beträgt: Chlor 0,1—70% (3—2200 mg/l), HCl 0,1—5% (1,5—160 mg/l), Phosgen 0,2—12% (9—540 mg/l), CO, CO_2 und O_2 wie bei normalen Analysen im Orsat-Apparat. Die zulässige Differenz zwischen zwei Parallelbestimmungen beträgt 0,1%. Die Methode ist nicht anwendbar, wenn bei der Chlorierung leichtflüchtige Chloride entstehen, wie bei Si, Ti, Sn u. a. W. BÖHM

Papierchromatographie. Zur Auswahl von Lösungsmittel-Systemen für die Papierchromatographie schlägt V. RÁBEK[2] eine neue Methode vor. Er benutzt

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 537—539 (1957) [Russisch].

[2] Naturwissenschaften **42**, 581—582 (1955). Forsch.-Inst. Pharm. Biochem., Prag.

dazu ein 3 cm breites, 62 cm langes, unten abgeschmolzenes Rohr, dem im oberen Teil ein äußerer Normalschliff 50 angeschmolzen ist (Abb. 1). Quer über die Öffnung des inneren Rohres ist ein Stäbchen angeschmolzen. Als Stöpsel dient ein abgeschmolzener innerer Schliff 50. Dieses Rohr braucht wenig Raum und Lösungsmittel. Man kann sowohl absteigend als auch aufsteigend darin chromatographieren.

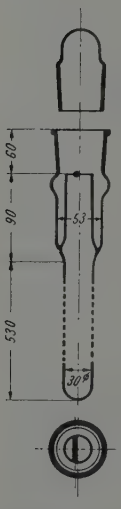

Abb. 1. Rohr zur Papierchromatographie nach RÁBEK

Beim absteigenden Verfahren wird der 2—2,6 cm breite Papierstreifen über das Stäbchen gehängt und in die Flüssigkeit getaucht, die sich zwischen dem Rohr und dem angeschmolzenen Schliff befindet. Der Startpunkt liegt 12 cm vom Streifenende entfernt. Unten im Rohr befindet sich Lösungsmittel zur Sättigung der Atmosphäre. Bei aufsteigender Chromatographie hängt man den Papierstreifen mit Hilfe eines Glashakens am Stäbchen auf und läßt unten in die Flüssigkeit eintauchen. Für besondere Fälle, in denen das Papier zunächst mit Lösungsmitteldämpfen gesättigt werden muß, wird in den Stöpsel ein Röhrchen mit Hahn eingeschmolzen, dessen umgebogenes Ende in den Zwischenraum reicht. Nach der Äquilibrierung des Papiers wird das Lösungsmittel durch das Röhrchen eingebracht. — Verf. hat die Rohre bei der *Trennung von Vitamin B_{12}-Faktoren* erprobt und empfiehlt ihre Anwendung für synthetische Laboratorien, Expeditionen und Feldlaboratorien. MARGOT ZIMMERMANN

A. ENSGRABER[1] empfiehlt für die *aufsteigende Chromatographie in Glasbehältern*, das Papier während der Vorsättigung im Lösungsmitteldampf mit Hilfe eines Magneten 1—2 cm über dem Laufmitteltrog zu halten. Zu diesem Zweck wird am oberen Rand des zu einem Zylinder gerollten Papiers ein dünnes Eisenblech eingenäht und außen auf die Glaswand der Magnet aufgesetzt. Nach beendeter Vorsättigung (2 Std) wird der Magnet abgezogen, und das Papier fällt in das Laufmittel. An Hand von Ergebnissen bei der chromatographischen Auftrennung von Hydrolysaten blutgruppenspezifischer Phytagglutinine mit Butanol/Eisessig/Wasser und boratgepuffertem Phenol/Kresol wird auf die Verbesserung der Trennschärfe durch Vorsättigung der Papiere hingewiesen. D. JENTZSCH

Zur Konzentrierung von Lösungen für die Papierchromatographie geben O. F. WIEGAND und A. R. SCHRANK[2] 3 Methoden an: 1. Man taucht die Ecke eines erwärmten Objektträgers in Paraffin und zieht damit am Startpunkt des chromatographischen Streifens ein Quadrat oder Rechteck, so daß eine Fläche von 1—2 cm^2 mit Paraffindämmen abgegrenzt ist. Das Paraffin muß bis zur Unterseite des Papiers durchdringen. Die Lösung wird in Anteilen von 50—200 μl in das Viereck gebracht und mit Warmluft konzentriert. Vor dem Chromatographieren unterbricht man zwei gegenüberliegende Paraffindämme durch eine Reihe von Schnitten mit einer Rasierklinge, so daß das Lösungsmittel hindurchwandern kann. 2. Man bringt die Lösung in ein Rechteck wie oben und zerschneidet das Rechteck nach dem Trocknen in 4 längliche Teile, die nur an einem Ende noch eine durch Paraffin abgegrenzte freie Fläche haben. Man ritzt den Paraffindamm, steckt das andere Ende des Papier-„Dochts" in einen Schlitz des Chromatographierstreifens und taucht das freie Ende des Dochts in das Lösungsmittel. 3. Die Lösung wird mit

[1] Naturwissenschaften 44, 281 (1957). Hyg.-Inst. Univ. Marburg, Außenstelle Fulda.

[2] Analyt. Chemistry 28, 259 (1956). Univ. Austin, Texas (USA).

einer Mikropipette von unten auf das Papier gebracht, während von oben durch Warmluft verdampft wird. Dies ist eine Vereinfachung der Methode von K. F. URBACH[1]. — Schematische Zeichnungen sind im Original enthalten.

MARGOT ZIMMERMANN

Zur quantitativen Bestimmung anorganischer Ionen nach vorangehender papierchromatographischer Trennung eignen sich nach A. LACOURT[2] Extinktionsmessungen an den chromatographischen Flecken auf dem Papier; die Flecken werden durch Besprühen mit geeigneten Reagentien in der üblichen Weise angefärbt, und ihre Durchlässigkeit bzw. Extinktion wird bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit einem geeigneten Spektralphotometer (Beckman DU) gemessen, wobei als Vergleichsstandard ein ebenfalls mit Reagenslösung besprühter, metallfreier Papierstreifen dient. Die Papierstreifen werden zusammen mit einem Glasblock von 9 mm Stärke in 1 cm-Küvetten geschoben; das lichte Volumen wird (blasenfrei) mit Wasser gefüllt. Dadurch wird eine viel größere Durchlässigkeit (kleinerer Untergrund) des Papieres erreicht. Bei den Messungen ist darauf zu achten, daß die angefärbten Flecken nicht größer sind als die Küvettenfenster, daß die Färbungen ausreichend stabil sind, daß die Flecken die zu bestimmende Substanz quantitativ enthalten und daß sie sich nicht mit anderen Flecken überlappen. Diese Forderungen lassen sich nur bei sorgfältigster Einhaltung der in Vorversuchen zu ermittelnden Bedingungen erfüllen. Diese Bedingungen können, wie Verf. an zahlreichen Beispielen zeigt, von Element zu Element variieren. Wesentliche Einflußgrößen sind Natur und Menge der Ausgangslösungen und ihre Zusammensetzung, die Technik des Auftragens, Art und Alter der chromatographischen Lösungsmittelgemische, Gleichgewichtseinstellung in der Atmosphäre der Chromatographiekammer und auf dem Papier und schließlich die Art der Anfärbung. — Unter günstigen Bedingungen lassen sich aber mittels direkter Extinktionsmessungen genauere Bestimmungen durchführen als z. B. durch Elution und nachfolgende Photometrie, durch Reflexionsmessungen oder durch densitometrische Messungen. Für die Bestimmung von *0,1—3 μg Kobalt, Kupfer und Zink* gibt der Verf. relative Standardabweichungen von 0,09—2% an. Mit Hilfe von Komplexbildern liegt die Grenze der Bestimmbarkeit bei 0,03 μg für Co und 0,02 μg für Cu und Zn. Die Messungen lassen sich in kurzer Zeit ausführen. Die Eichkurven sind innerhalb der untersuchten Bereiche linear. Weitere Verbesserungen für die Bestimmungen von Metallen werden in Aussicht gestellt.

H. HARTKAMP

C. H. BOWDEN, N. F. MACLAGAN und J. H. WILKINSON[3] haben die *papierchromatographische Bestimmung von jodhaltigen Verbindungen* durch Verwendung der Reaktion mit Cer(IV)-sulfat und arseniger Säure beschrieben, wobei diese Substanzen als weiße Flecke auf gelbem Untergrund erscheinen. Die Farbe ist nur für 1—2 Tage stabil. Nun weist A. M. GAWIENOWSKI[4] darauf hin, daß durch Besprühen mit 1%iger wäßriger Brucinsulfatlösung die Stabilität bis zu einem Monat verlängert werden kann. Der Untergrund erscheint jetzt durch Reaktion zwischen überschüssigem Cer(IV)-sulfat und Brucinsulfat karmesinrot. — Es kann auch 1%ige wäßrige Sulfanilsäurelösung verwendet werden, wobei ein brauner Untergrund entsteht.

W. G. DUNCOMBE und B. W. E. PEAPLE[5] beschreiben ein *Gerät zum Auftragen großer Flüssigkeitsvolumina* auf chromatographische Papiere, mit dem Volumina

[1] Science **109**, 259 (1949); vgl. diese Z. **135**, 58 (1952).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 269—288. Univ. Brüssel (Belgien).

[3] Biochemic J. **59**, 93 (1955); vgl. diese Z. **149**, 236 (1956).

[4] Analyst **82**, 452—453 (1957). Biochemical Inst., Univ., Austin, Texas (USA).

[5] Analyst **82**, 212—214 (1957). Nat. Inst. Res. Dairying, Univ. Reading (England).

bis zu 0,5 ml zu Flecken von 5 mm Durchmesser aufgetüpfelt werden können. Der Apparat besteht aus einer Mikrometerspritze (Burroughs Wellcome & Co. Ltd)., die von einem langsam laufenden Synchronmotor (1 U/min, Type S7, Sangamo & Weston Ltd., Enfield, Middlesex) angetrieben wird. Mit dem oberen Ende des Mikrometertriebes ist eine Scheibe (etwa 6 cm Durchmesser) verbunden, die exzentrisch einen Mitnehmerstift für die Motorachse trägt. Ist das gewünschte Volumen aus der Spitze ausgelaufen, öffnet die Scheibe einen zuvor justierten Mikroschalter, wodurch der Antriebsmotor zum Stillstand kommt. Mit einem Föhn kann das Eintrocknen der Flüssigkeit beschleunigt werden. Das ausgelaufene Volumen ist innerhalb weniger Mikroliter reproduzierbar.

W. Merz[1] gibt ein *einfaches Gerät zum gleichmäßigen, strichförmigen Auftragen von größeren Flüssigkeitsmengen* in der Papierchromatographie an. Der Motor eines Plattenspielers treibt eine 60 cm lange, kugelgelagerte Leitspindel. Die Spindelsteigung von 3 mm entspricht etwa der Saugfähigkeit des chromatographischen Papieres Nr. 2034b von Schl. & Sch. Zum Aufgeben der Flüssigkeit dient eine Mikrobürette (Inhalt 2 ml), die in einer plangeschliffenen Capillare endet und zur Regelung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit bzw. zum Abstellen mit 2 Hähnen versehen ist. Durch Einziehen eines Dochtes in die Capillare kann die Ausflußgeschwindigkeit noch weiter gedrosselt werden. Um den Einfluß des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeitssäule weitgehend auszuschalten, ist das Bürettenrohr gleich nach dem oberen Hahn bis zu einem Winkel von 20—30° zur Papierebene abgewinkelt. Zum Auftragen legt man den entsprechenden Papierstreifen unter ein festes Lineal und läßt die Capillare entlang laufen. Große Flüssigkeitsmengen werden am besten mehrmals nach dem Eintrocknen der vorigen Aufgabe auf das Papier gebracht. Die chromatographische Entwicklung erfolgt dann auf dem üblichen Wege. Die nach Elution der streifenförmig getrennten Fraktionen gewonnenen Substanzmengen sind für eine genaue Identifizierung ausreichend. Die Leistungsfähigkeit des Geräts wird mit der Trennung, Isolierung und Identifizierung von Aminosäuren und Peptiden in einem Proteinhydrolysat gezeigt. D. Jentzsch

Zum Nachweis lockerer Additionsverbindungen, (z. B. von Aminosäuren untereinander und mit anderen Verbindungen), zersetzlicher Substanzen und chemischer Reaktionen eignet sich nach einem Vorschlag von P. Decker[2] die *zweidimensionale Papierchromatographie*. Man arbeitet dabei in beiden Laufrichtungen mit dem gleichen Laufmittel. Die Flecken unverändert wandernder Substanzen finden sich dann sämtlich auf einer unter 45° gegen beide Laufrichtungen geneigten Diagonalen. Irgendwelche Veränderungen der chromatographierten Substanzen — Zersetzung, Aufspaltung von Additionsverbindungen, chemische Reaktion mit dem Medium — während des ersten Laufes, beim Trocknen nach dem ersten Lauf oder während des zweiten Laufs haben zur Folge, daß die Flecken im fertigen Chromatogramm außerhalb dieser Diagonalen liegen und — je nach dem Zeitpunkt der Umwandlung — zu längs oder quer liegenden Streifen verzerrt sind. Solche Umwandlungen können auch bewußt herbeigeführt und zur Identifizierung einzelner Komponenten benutzt werden. H. Hartkamp

K. Röth[3] berichtet über Erfahrungen bei der praktischen *Anwendung der Papierchromatographie auf dem Seifen-Gebiet*. Im besonderen wird das Auftragen einer sog. „Barriere" aus Dekalin oberhalb der Startlinie (aufsteigende Chromatographie) beschrieben, wodurch beim Entwickeln eine Auftrennung in einzelne Fett-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 474—479. Univ. Graz (Österreich).

[2] Naturwissenschaften **44**, 305 (1957). Tierärztl. Hochsch. Hannover.

[3] Fette u. Seifen **59**, 418 (1957). Feinseifenwerk Walter Rau & Co., Stuttgart-Möhringen.

säuren erreicht werden kann. — *Arbeitsweise.* Im Abstand a von der Unterkante des Papierstreifens (Schl. & Sch. 2043b Mgl) werden die in Toluol gelösten Fettsäuren mit Hilfe einer Mikropipette aufgetragen (10 μl einer 5%igen Lösung). Nach dem Antrocknen wird im Abstand 2a von der Unterkante das Papier um einen Glasstab gelegt und kurz in die „Barrierenflüssigkeit" (z. B. Dekalin) 1—2 mm tief eingetaucht. Die nicht aufgesaugte Flüssigkeit wird mit Filtrierpapier abgepreßt. Nun läßt man sofort die Steigflüssigkeit (Eisessig/Methanol/Wasser im Verhältnis 74:15:11) 3 Std lang einwirken. Stearinsäure und höhere Homologe bleiben an der Startlinie, die Ölsäure wandert bis zur „Barriere", die niederen Fettsäuren wandern mit der hydrophilen Phase und ziehen dabei die Barriere mit auseinander. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß ein qualitativer oder auch halbquantitativer Überblick schon auf dem noch nassen Papier möglich ist. Nach dem Trocknen kann mit 0,03%iger wäßriger Malachitgrünlösung angefärbt werden.

D. Jentzsch

Einen Fraktionssammler zum Messen genauer Eluatvolumina bei der Säulenchromatographie beschreiben D. N. Eggenberger und E. F. Cavanaugh[1]. 1 ml-Proben können mit einer Abweichung von $\pm$ 0,8 μl aufgefangen werden. Die Meßeinheit, die aus einem Glasrohr mit einem festen und justierbaren Kontakt besteht, sowie die Schaltungen des Kontrollkreises und der Temperaturkontrolle sind in Prinzipskizzen wiedergegeben.

D. Jentzsch

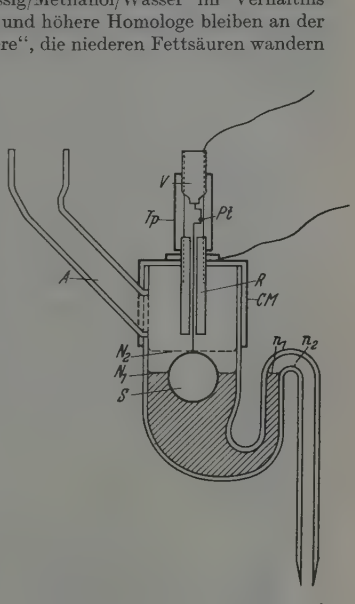

Abb. 1. Fraktionsschneider nach Bové

Einen Fraktionsschneider, der nach dem Heberprinzip arbeitet und in Verbindung mit einem elektrisch betriebenen Fraktionssammler die reproduzierbare Aufteilung ($< 0{,}1\%$ Irrläufer) nichtleitender Flüssigkeiten in gleich große Fraktionen von 1—3 ml gestattet, beschreibt J. Bové[2]. Seine Wirkungsweise zeigt Abb. 1. Die jeweilige Flüssigkeit — z. B. ein chromatographisches Eluat — gelangt über den Zulauf A in den aus Glas bestehenden Siphon. Die allmählich ansteigende Flüssigkeit hebt den Schwimmer S, eine Glashohlkugel, welche mit dem Platindraht Pt verschmolzen ist. Dieser Draht gleitet mit gutem elektrischen Kontakt in der Silberhülse R, die ihrerseits der Höhe nach verstellbar mit der dem Siphon aufsitzenden Metallkappe CM verschraubt und außerdem mit einem Pol einer geeigneten Stromquelle verbunden ist. Die andere Zuleitung geht zum Gegenkontakt V, der in einigem Abstand oberhalb von R in ein Zwischenrohr Tp aus durchsichtigem Isoliermaterial eingeschraubt ist. — Sobald die Flüssigkeit im Siphon die Höhe N_1 (im Ablaufrohr n_1) erreicht hat, wird durch den Draht Pt über R und V ein Stromkreis geschlossen und dadurch das Weiterrücken des nachgeschalteten Fraktionssammlers um 1 Einheit ausgelöst. Die Flüssigkeit steigt dann

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1116 (1957). Res. Div., Armour & Co., Chicago, Ill. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 354—356 (1957). Inst. Franç. Rech. Fruit., Outre-Mer, und Inst. Nat. Agronom., Paris (Frankreich).

noch bis zum Stande N_2 (bzw. n_2) an und fließt über das Heberrohr in das Sammelgefäß. — Das Fraktionsvolumen läßt sich sowohl durch Verstellen von R als auch durch Benutzung verschiedener Siphons verändern. Zweckmäßig benutzt man Siphons mit gleicher oberer Weite, die sämtlich zu dem Schwimmregler passen. — Verf. hat den Fraktionsschneider mit Chloroform, Äther, Benzol Äthanol und n-Butanol geprüft. Bei kleinem Siphon ($\sim$ 1,5 ml) arbeitet der Regler nur mit ausreichend schweren Flüssigkeiten, z. B. Chloroform + 50% Butanol, nicht mit reinem Butanol oder Benzol. H. HARTKAMP

Das automatische Absperrventil für Austauschersäulen nach HEWITT[1] verbessert L. BEAN[2] durch die in Abb. 1 gezeigte Vorrichtung. Am Boden eines 250 ml-Erlenmeyer-Kolbens (B) wird ein Loch aufgeblasen. An dieses wird ein 8 cm langes Rohr (D) angesetzt, das an seinem Ende eine Fritte (C) von 1 cm Durchmesser und mittlerer Porosität trägt. Ein Glasrohr von 6 mm äußerem Durchmesser (A) wird in die angegebene Form gebogen und so abgeschnitten, daß es fast die Fritte berührt. Das Rohr und der Erlenmeyer-Kolben werden durch sehr gut sitzende Gummistopfen befestigt. Beim Gebrauch wird die Höhe der Flüssigkeit in der Säule so eingestellt, daß sie etwa auf der Hälfte der Länge zwischen dem unteren Ende des Stopfens und der Glasfritte steht. Der für die erste Fraktion notwendige Raumteil an Eluierflüssigkeit wird in den Kolben gegossen und das innere Glasrohr mit dem Stopfen befestigt. Wird die Säule am unteren Ende geöffnet, so fließt diese Fraktion mit gleichbleibender Geschwindigkeit aus, bis das Ventil sie aufhält. Dann wird der nächste Raumteil eingefüllt. Der Flüssigkeitsspiegel über dem Harzbett hängt von der Stellung des inneren Rohres ab und behält immer die gleiche Höhe.

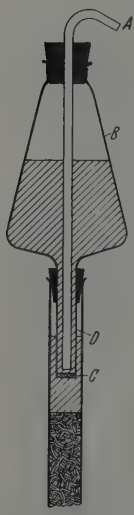

Abb. 1. Absperrventil für Austauschersäulen nach BEAN

R. KLEMENT

Cellulose-Ionenaustauscher für die Chromatographie. J. PORATH[3] beschreibt die Synthese von *Sulfomethylcellulose* (SM-Cellulose), *Sulfoäthylcellulose* (SÄ-Cellulose; vergleiche hierzu frühere Arbeiten von P. KARRER u. Mitarb.[4] sowie von T. TIMELL[5]) und von *Triäthylaminoäthylcellulose* (TÄAÄ-Cellulose, siehe hierzu C. L. HOFFPAUIR und J. D. GUTHRIE[6]). Infolge ihrer besonderen Struktur haben diese Verbindungen eine hohe Adsorptionskapazität für Proteine. Dies wird belegt durch die chromatographische Auftrennung des *Pferde-Antidiphtherieserums* in einer mit Sulfomethylcellulose gefüllten Säule (8×0,9 cm, 2,1 g Säulenmaterial, die aufgefangenen Fraktionen wurden in 1 cm Schichtdicke in einem Beckman-DU-Spektralphotometer bei 280 mμ untersucht). — Die Titrationskurve der SÄ-Cellulose stimmt gut mit der von T. TIMELL[5] früher gefundenen überein. Die Kurven der SM- und SÄ-Cellulose unterscheiden sich kaum, beide Substanzen sind starke Säuren. TÄAÄ-Cellulose ist eine ziemlich starke Base. — Verf. weist darauf hin, daß Celluloseionenaustauscher mit Vorteil zur Trennung von aromatischen, besonders

[1] HEWITT, C. A.: Analyt. Chemistry **27**, 865 (1955).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 987 (1957). Nat. Bureau Standards, Washington (USA).
[3] Ark. Kemi **11**, 97—106 (1957). Inst. Biochem., Univ. Uppsala, (Schweden).
[4] Helv. chim. Acta **26**, 1301 (1943).
[5] IV A: s. Handlingar Nr. 205, Studies on Cellulose Reactions, Stockholm 1950.
[6] Textile Res. J. **20**, 617 (1950).

hochmolekularen Substanzen verwendet werden können. Die Elution ist im Gegensatz zu den Verhältnissen bei vernetzten Polystyrolaustauschern quantitativ mit geringen Volumina möglich. Auf bereits mitgeteilte, weitere Anwendungsmöglichkeiten wird hingewiesen. D. JENTZSCH

Die Bestimmung der basischen Gruppen in Austauscherharzen läßt sich nach G. E. FICKEN und E. S. LANE[1] durch Titration mit Überchlorsäure in Eisessig bei 90—100° C durchführen. Dabei kann entweder direkt titriert werden, oder es wird ein Überschuß an Überchlorsäure zugegeben, der mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig zurückgenommen wird. Als Indicator ist Kristallviolett oder Oracetblau B geeignet. Die Analysenergebnisse zeigen gegenüber den berechneten Werten oder den Titrationsergebnissen in wäßrigen Lösungen Abweichungen von ± 5%. — *Ausführung.* Die Einwaage mit 0,3—0,4 m-Äquivalenten titrierbarem Stickstoff kocht man etwa 1 min mit 20 ml Eisessig, gibt nach dem Erkalten 1 Tr. der 0,5%igen Lösung des Indicators in Eisessig hinzu und titriert mit einer 0,1 n Lösung von Überchlorsäure in Eisessig. Dann erwärmt man auf 100° C und titriert weiter, bis der Farbumschlag bei 100° C 1 Std bestehen bleibt. — Bei dem zweiten Verfahren mischt man die Probe mit einem Überschuß von Überchlorsäure (5 ml 0,1 n Lösung) und Eisessig (10 ml), erhitzt 24 Std auf 100° C, filtriert, wäscht mit 35 ml heißem Eisessig und titriert mit einer 0,1 n Lösung von Natriumacetat in Eisessig zurück. G. DENK

Über focussierenden Ionenaustausch. E. SCHUMACHER und H. J. STREIFF[2] berichten über die qualitative Schnellanalyse von Kationen und über die Schnelltrennung radioaktiver Indicatoren[3] nach einem neuen Verfahren, dem sogenannten „focussierenden Ionenaustauch", dessen theoretische Zusammenhänge E. SCHUMACHER[4] behandelt hat. Als Grundlage der Methode wird die Erscheinung verwendet, daß eine über eine „Kolonne" verteilte Menge eines geeigneten Ions sich je nach Wanderungsgeschwindigkeit mehr oder weniger schnell an einer bestimmten Stelle ansammelt, wenn in der Kolonne ein Konzentrationsgefälle eines passenden Komplexbildners besteht und ein elektrisches Feld angelegt wird. Bei richtig gewählten Bedingungen sind dann die Partikelströme der Ionen und der Komplexionen am „Focus" gleich groß, während außerhalb dieses Bereichs z. B. komplexe Anionen zunehmend zerfallen oder entstehen. Ionengemische von 1—10 μg jedes Ions können nach dieser Methode in 5 min getrennt und derart konzentriert werden, daß sie mit üblichen Reagentien nachweisbar sind. — Als „Kolonne" dienen Papierstreifen (Whatman Nr. 1) von 2 cm Breite in der Anordnung nach Abb. 2. Die 2 bis 3 cm lange, durch Auftragen von 0,05 ml Probe als Nitrat oder Citratlösung feuchte Mittelzone wird in

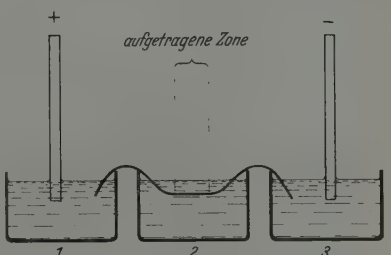

Abb. 2. Vorrichtung zum focussierenden Ionenaustausch nach SCHUHMACHER u. STREIFF

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 207—209 (1957). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell, Berks. (England).

[2] Helv. chim. Acta **40**, 228—233 (1957). Univ. Zürich.

[3] Helv. chim. Acta **40**, 234—236 (1957).

[4] Helv. chim. Acta **40**, 221—228 (1957).

Tetrachlorkohlenstoff gekühlt (2), während die Streifenenden in Komplexzerstörer (Anodenraum) (1) oder Komplexbildner (Kathodenraum) (3) eintauchen. An Platin- oder Graphitelektroden wird mit ~200 V, entspr. etwa 10 mA elektrolysiert. Nach Ausbildung der Zonen wird mit Heißluft getrocknet, zerschnitten und durch Besprühen identifiziert. Als Beispiele werden u. a. beschrieben: Die Focussierung von Sr^{2+} neben Alkaliionen bei p_H 5 und die Trennung der Metalle der II. und der III. Gruppe mit Nitrilotriacetat, ferner Trennergebnisse mit Äthylendiamintetraacetat an Kationen der III. Gruppe, der Seltenen Erden und der II. Gruppe. An der besonders markanten Focussierung des Sr^{2+} wird die Anwendbarkeit der Methode auf radioaktive Indicatoren erläutert: Durch Elektrolyse mit 500 V wird die Focussierung so beschleunigt, daß „tracer"-Mengen trägerfreien radioaktiven Strontiums von ^{90}Y getrennt und durch Autoradiogramm nachgewiesen werden können. K. Cruse

Ein verbessertes Gerät für die konduktometrische Titration mit Hochfrequenz wird von F. Kupka und W. H. Slabaugh[1] beschrieben. Es handelt sich um ein Hochfrequenztitrimeter mit Pierce-Schaltung, das amplituden-stabilisiert ist. Gearbeitet wird je nach eingeschaltetem Schwingquarz bei 0,1, 1,0 bzw. 3,0 MHz. Die Messung wird in einer Kapazitätszelle aus dünnwandigem Borsilicatglas von 7 mm ⌀ durchgeführt, die zwei capillare Verengungen und insgesamt drei Außenbeläge (aus Kupferfolie) zwischen und außerhalb der beiden Verengungen enthält. Zur Anzeige gelangt der durchgelassene, gleichgerichtete Strom. Die gewählte Anpassung der Meßzelle führt zu einer weitgehend linearen Anzeige für Leitfähigkeiten von z. B. $4 \cdot 10^{-4}$ bis $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ n Kaliumchloridlösungen. Da Störungen durch eingetauchte Elektroden ausscheiden, können vorteilhaft kolloidale Elektrolytlösungen titriert werden, wie an Titrationskurven von Calciumbentonit-Suspensionen gezeigt ist, die mit Kaliumhydroxyd und Borsäure auf p_H 8,5 gepuffert sind und mit 0,1 n ÄDTA-Lösung titriert werden. K. Cruse

Potentiometrie. Über optimale Bedingungen zur potentiometrischen Titration von Säuren und Basen in nichtwäßriger Lösung haben H. B. van der Heijde und E. A. M. F. Dahmen[2] berichtet. Es wird vor allem die Abhängigkeit des Aciditätspotentials bei halb neutralisierter Säure bzw. Base von der Acidität (Basizität) des Lösungsmittels und der gelösten Substanz untersucht; auch auf den Einfluß der DK wird kurz eingegangen. Die verwendeten zwölf Lösungsmittel werden in stark saure (Eisessig, Trifluoressigsäure) mit sehr geringen Potentialsprüngen, in indifferente (Chlorbenzol, Aceton, Acetonitril) mit extrem großen Sprüngen, aber weniger gut reproduzierbaren Endwerten auf der basischen Seite, schließlich in amphiprotische Lösungsmittel (Alkohole, Wasser) und Basen als Lösungsmittel (Pyridin, Dimethylformamid, Äthylendiamin) eingeteilt, in denen Potentialsprünge mittlerer Größe beobachtet werden. Das Aciditätspotential der halb neutralisierten Lösungen hängt nicht allein von der Konzentration der gelösten Substanz, sondern in charakteristischer Weise auch davon ab, ob Carbonsäuren, ob ungeladene Verbindungen oder Ionen, und schließlich ob sauerstoffhaltige oder -freie Säuren titriert werden. Die Titrationen sind an der Glas-Kalomelelektrodenkette in etwa 0,01 n Lösung und in der Regel durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxydlösung in Pyridin oder Isopropylalkohol ausgeführt. Die Werteangaben sind auf den p_H-Wert 7,8 in wäßriger Lösung (= 0 mV) bezogen.

Bei diesen systematischen Messungen haben sich Anomalien im Verhalten schwacher Sauerstoffsäuren in indifferenten und schwach basischen Lösungs-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 845—848 (1957). State College, Corvallis, Ore., (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 378—391 (1957). Koninkl. Shell-Lab., Amsterdam (Holland).

mitteln herausgestellt, die H. B. VAN DER HEIJDE[1] gesondert erörtert. Sie werden zurückgeführt einerseits auf die nur geringe Solvatation der stark polaren Säuren in diesen Lösungsmitteln und eine daraus resultierende Assoziation von Säure und Anion, zum andern auf Adsorptionen an der Elektrodenoberfläche, wodurch die geringe Reproduzierbarkeit der Titrationskurven und Potentialveränderungen erklärt werden können, die mit der chemischen Reaktion nicht vereinbar sind.

Aluminium-Indicatorelektroden zeigen nach E. SCARANO[2] bei *potentiometrischen Neutralisationstitrationen* im Äquivalenzpunkt wesentlich größere Potentialsprünge (über 1,2 V!) an als z. B. die Antimonelektrode, wenn sie in folgender Weise vorbereitet und verwendet werden: Ein 2 mm breiter und 12 cm langer Streifen Aluminiumfolie von 0,2 mm Stärke wird 1 cm lang umgebogen (U-förmig, 2 mm Abstand), 2—3 cm tief in alkalische Kaliumcyanidlösung getaucht (20 g KCN und 40 g NaOH je Liter) und dort 5 min, gegen eine Platinkathode geschaltet, mit 4,5 V elektrolysiert. Nach 1 min löst sich ein brauner Film, und die Elektrode ist glänzend rein. Sie wird abgespült, 2 min in kochendes, destilliertes Wasser gehalten und schließlich 10—20 Std in verdünnter Kaliumhydrogenphthalatlösung belassen. Die Behandlung nach der Elektrolyse kann auch durch Eintauchen in siedende gesättigte Dinatriumhydrogenphosphatlösung während einiger Minuten ersetzt werden, doch werden dann flachere Titrationskurven erhalten. Die Elektrode wird kurz vor Gebrauch abgespült. Sie kann nur einmal verwendet werden. Als Beispiel wird die *Titration von Kaliumhydrogenphthalat mit Natronlauge* beschrieben. Es muß mit konstanter Geschwindigkeit gerührt werden. Die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale (auf ± 1 mV) erfolgt in 5—40 min und dauert in der Nähe des Neutralpunkts am längsten. K. CRUSE

Coulometrische Titrationen mit Dichromat. Wird in Natronlauge, Kaliumsulfatlösung oder in Schwefelsäure an einer Chromanode mit konstanter Stromstärke coulometriert, so findet nach eingehenden Untersuchungen von D. MONNIER und

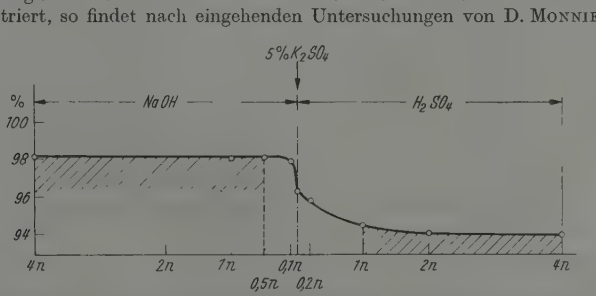

Abb. 1. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Konzentration von Säure und Base für Cr^{6+} nach MONNIER u. ZWAHLEN

P. ZWAHLEN[3] keine Gasentwicklung, sondern eine gleichzeitige Bildung von Cr^{3+} und Cr^{6+} statt, und zwar mit Stromausbeuten die für sechswertiges Chrom in Abb. 1 wiedergegeben sind. Die Ausbeuten sind an Anoden aus erschmolzenem Chrom gut reproduzierbar, sie sind ferner für 4—36 Coulomb unabhängig von der Strommenge. Auf dieser sowohl von der Strommenge wie in saurer Lösung auch von der Schwefelsäurekonzentration unabhängigen, also konstanten Stromausbeute wird die Ver-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 392—400 (1957); vgl. das vorsteh. Ref.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 365—369 (1957). Univ. Rom (Italien).
[3] Helv. chim. Acta **39**, 1865—1876 (1956). Univ. Genf (Schweiz).

wendung der Coulometrie zur Entwicklung von Dichromatlösung aufgebaut, z. B. zur *Titration von zweiwertigem Eisen* mit potentiometrischer Endpunktsanzeige. — *Arbeitsvorschrift.* Für Proben bis zu 10 mg Eisen in 1 n Schwefelsäure werden 0,5 ml konz. Phosphorsäure je 25—50 ml zugegeben. Dann wird mit etwa 20 mA coulometriert gegen eine Platinkathode mit Diaphragma in 1 n Schwefelsäure oder 5%iger Kaliumsulfatlösung. Für Eisenproben von nur etwa 100 μg wird das Schwefelsäurevolumen zweckmäßig auf 10 ml, die Phosphorsäurezugabe auf 0,05 ml beschränkt und mit nur 0,3—1 mA elektrolysiert. Ist zuvor die erzielbare Stromausbeute festgestellt (Vergleich der theoretisch entwickelten mit der coulometrisch nach W. D. Cooke und N. H. Furman[1] in einer zubereiteten Lösung reduzierbaren Menge), so liegt der Fehler bei $\pm$ 0,5% (bei 100 μg Eisen bei rund 5%). K. Cruse

Polarographie. M. Kopanica und J. Doležal[2] untersuchen das polarographische Verhalten von *Zink, Kobalt, Nickel* und anderen Metallionen in Glycinlösungen. Im Falle von Zink und Kobalt ist das polarographische Verhalten durch die Dissoziation des Komplexes MeG_2 zu dem Komplex MeG^+ beeinflußt. Die Konstanten der Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe MeG_2 wurden bei 18° C bestimmt und zwar für ZnG_2 zu $\log k_1 = 5{,}0$ und für CoG_2 zu $\log k_1 = 7{,}4$. Das polarographische Verhalten von Ni und anderen Ionen in Gegenwart von Glycin wird diskutiert. Für die Halbstufenpotentiale verschiedener Ionen in Lösungen, die 0,1 m an Glycin und 0,1 m an KCl sind (p_H 8,9), werden folgende Werte angegeben (Ionenkonzentration 10^{-3} m, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode, 18° C): Pb^{2+}—0,23 V (p_H 4,5); Cu^{2+}—0,29 V; Cd^{2+}—0,68 V; Tl^{+}—0,45 V; In^{3+}—0,90; CrO_4^{2-}—0,19 V; —1,59 V; Mn^{2+}—1,45 V; Co^{2+}—1,24 (p_H 9,8); Ni^{2+}—0,98 V (p_H 5,0); Zn^{2+}—1,10 V (p_H 5,5); V^{5+}—1,21 V; Se^{4+}—1,60 V; Ga^{3+}—1,20 V. Analytische Anwendungen werden nicht erwähnt. A. Kurtenacker

Über neuere Arbeitsrichtungen in der Polarographie berichtet J. Heyrovský[3]. Empfohlen werden hierbei vor allem die *horizontale Capillarelektrode* nach I. Smoleř[4] und die *strömende Quecksilberelektrode*, letztere zur Untersuchung der Kinetik von Elektrodenvorgängen. Die Ausdehnung der Polarographie auf die Bestimmung der Oxydationsstufen von Alkoholen, Phenolen und einigen Zuckern mittels *rotierender* oder *vibrierender Platinstiftelektroden* wird hervorgehoben. Von den neueren Methoden sind insbesondere die Aufnahme der Ableitung von Stromspannungskurven mittels *Zwillings-Capillarelektroden* oder mittels elektrischen Differentiators und die *Chronopotentiometrie* genannt. Auch die vorteilhafte Verwendung der Umschaltvorrichtung von M. Kalousek[5] zur einfachen Prüfung auf die Reversibilität von Elektrodenreaktionen wird erwähnt. Ausführlicher werden die Literaturangaben zur *Chromatopolarographie* erörtert, insbesondere die Vorrichtung von W. Kemula[6] sowie die Analyse von anorganischen und organischen Verbindungen (Messungen in konz. Salzsäure bzw. konz. Schwefelsäure, in Eisessig, die Fluoridbestimmung nach MacNulty[7], die Borbestimmung aus der anodischen Stufe von $NaBH_4$, die Bestimmung von Hexachlorcyclohexan,

[1] Analyt. Chemistry **22**, 896 (1950); vgl. diese Z. **134**, 39 (1951/52).

[2] Chem. Listy **51**, 1052—1057 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. z. Veredelung von Erzen u. Univ. Prag (ČSR).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 3—16 (1956). Polgr. Inst., Akad. Wiss., Prag.

[4] Chem. Zvesti **8**, 867 (1954).

[5] Collect. czechoslov. chem. Commun. **13**, 105 (1948).

[6] Chem. Zvesti **8**, 740 (1954).

[7] MacNulty, B. J., G. F. Reynolds u. E. A. Terry: Analyst **79**, 190 (1954); vgl. diese Z. **144**, 387 (1955). — Beveridge, J. S., u. G. F. Reynolds: Analyst **79**, 267 (1954); vgl. diese Z. **144**, 388 (1955).

von Antibiotica und schließlich die indirekten Methoden durch Kondensieren von Carbonylgruppen mit Aminen oder Girard-Reagens, und durch Nitrieren, Nitrosieren und Halogenieren). Abschließend werden polarographische Untersuchungen in nichtwäßrigen Medien und als besonders interessante Untersuchung die Polarographie in flüssigem Ammoniak[1] erwähnt. K. CRUSE

B. J. KAPLAN[2] gibt eine Übersicht über die Literatur der *Polarographie mit pulsierender Polarisationsspannung*. Die Schaltschemata der verwendeten Apparaturen sowie Oscillogramme werden abgebildet, die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von Metallen in Salzsäure verschiedener Konzentration mitgeteilt. W. BÖHM

J. V. A. NOVÁK[3] beschreibt Elektroden und Analysatoren für die *kontinuierliche polarographische Bestimmung*[4] technisch wichtiger Stoffe in strömenden Flüssigkeiten oder Gasen im Betrieb. An Stelle der beim Dauerbetrieb unzuverlässigen Kalomelbezugselektrode wird die Platinbezugselektrode empfohlen, die in strömende saure Fe(III)/Fe(II)-lösung oder in alkalische Hexacyanoferrat(III)/Hexacyanoferrat(II)-Lösung taucht. Da die Tropfelektrode nur sehr geringe Stromstärken liefert, werden als Meßelektroden feste, von der Meßlösung umspülte Elektroden größerer Oberfläche verwendet. Prinzipiell sind die Analysatoren nach Abb. 1 gebaut. Die Lösungen für die Bezugs- und für die Meßelektrode strömen bei *b* und *a* getrennt zu und gemeinsam bei *c* ab. Die Ausbildung der ungestörten Grenzschicht wird durch entsprechende Beschwerung der Bezugslösung unterstützt. Eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,05 ml/min wird empfohlen. Registriert oder beobachtet wird die Konstanz des Diffusionsstroms bei konstant anliegender Potentialdifferenz. Als Beispiele für Daueranalysen sind angeführt: *Bestimmung der Konzentration von Cyanwasserstoffwasser* an der Tropfelektrode, die *Sauerstoffanalyse in Butadien, Äthylen oder Kesselspeisewasser* (Durchperlen des Gases durch die den Meßraum durchfließende 0,1 n Natriumchloridlösung) mit einer Quecksilbermeßelektrode bei 1,1 V, die *Quecksilberanalyse in Abwässern*, die *Schwefeldioxydbestimmung* an einer Platinanode und die *Kohlenoxydbestimmung* (Durchleiten des Gases durch erhitztes Jodpentoxyd, Durchperlen durch 1 n Schwefelsäure mit 20% Aceton an der Platinanode), nach der 0,01 bis weniger als 0,0001 Vol-% CO noch erfaßt werden.

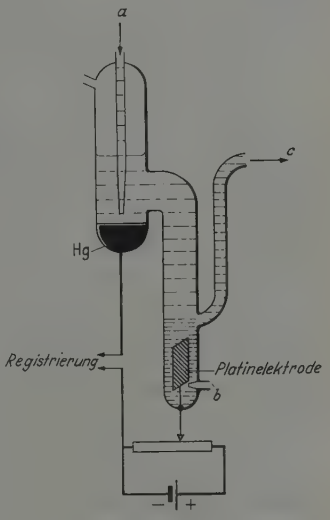

Abb. 1. Analysator für Daueranalysen nach NOVÁK

[1] LAITINEN, H. A., u. C. J. NYMAN: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3002 (1948).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 771—780 (1957) (Russisch). Geologische Verwaltung der Zentralen Gebiete.

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 37—42 (1956). Akad. Wiss., Prag (ČSR).

[4] Vgl. auch J. V. A. NOVÁK: Chem. Listy **49**, 277—288 (1955); vgl. auch diese Z. **156**, 46 (1957).

Methodische Fortschritte auf dem Gebiet der oscillographischen Polarographie werden von J. Heyrovský[1] zusammenfassend behandelt und an einer Reihe von Beispielen näher erörtert: Nach ausführlicher Behandlung des Prinzips und der Aufnahme von V-t-Kurven, dV/dt-t-Kurven und dV/dt-V-Kurven sowie ihrer Auswertung werden insbesondere neuere Ergebnisse zur *Unterscheidung von Isomeren* und zur *Vitaminbestimmung*, die polarographische Analyse von *Antibiotica*, von *Formaldehyd*, *Aluminium* (das nur in Gegenwart von Lithium erkennbar ist), *Alkalien* und *Erdalkalien* hervorgehoben. Die sehr zweckmäßige *strömende Quecksilberelektrode* ist abgebildet und genau beschrieben. Auch die Vergleichstitration an zwei Oscillogrammen nach R. Kalvoda und J. Macků[2] wird erläutert. Abschließend werden Ergebnisse zur *Spurenbestimmung schädlicher Gase in Luft* (auch von Acetylen) erörtert, die relativ leicht zugänglich sind, da die Empfindlichkeit der oscillographischen Methode groß ist (Kationen in 10^{-9} m Lösung sind noch nachweisbar).

Die prinzipiellen Eigentümlichkeiten und die besonderen Vorteile der oscillographisch-polarographischen Methode werden von J. Heyrovský[3] in einer weiteren Mitteilung erörtert. Die Arbeit stellt eine vorzügliche Übersicht der wesentlichen Arbeiten von J. Heyrovský zu dieser Methode bis zum Jahr 1955 dar.

Anwendungen des Kathodenstrahloscillographen in der Polarographie mit Wechselstrom sind erneut von J. Heyrovský[4] zusammengestellt worden. Nach Erläuterung der wesentlichen Merkmale der Methode[5] und ihrer Entwicklung wird die Bereicherung der polarographischen Ergebnisse durch Einführung der strömenden Quecksilberelektrode, durch Aufnahme der *dV/dt-t-* und *dV/dt- V*-Kurven und der komparativen Titration an Zwillingscapillarelektroden durch Hinweise auf die bekannten Untersuchungen an *Kationen*, *Vitaminen*, *organischen Isomeren*, *Aureomycin*, *Chloromycetin*, *Penicillin und schädlichen Gasen in Laboratorien* illustriert und insbesondere die vorteilhafte Anwendung der Methode zum Studium *schneller Elektrodenvorgänge* hervorgehoben.

Zur Ausführung quantitativer oscillographischer Analysen in der Polarographie empfiehlt R. Kalvoda[6] vor allem die *Komparationstitration*, d. h. die gleichzeitige Aufnahme von dV/dt-V-Kurven in *zwei* Lösungen ($8 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$ m), wobei die zweite so lange durch Zugabe bekannter Mengen des zu bestimmenden Stoffes „titriert" wird, bis sich die Oscillogramme decken, eine Methode, die für die Bestimmung von Ni neben Co und von Pb und Cd in Zn bereits früher[7] beschrieben worden ist und die vor allem mit dem Umschalter von M. Kalousek[8] sehr bequem ist. Der Fehler derartiger Analysen liegt selten über 3%. Als zweites Verfahren kommt insbesondere die Messung der durch den Depolarisator bewirkten Einschnittiefe im elliptischen Oscillogramm in Frage, da sie eine Funktion der Konzentration des Depolarisators ist. Vorteilhaft werden etwa 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen verwendet. Die

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 94—99 (1957). Akad. Wiss., Prag (ČSR).

[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 254 (1955); Chem. Listy **48**, 378 (1954); vgl. diese Z. **143**, 383(1954); **150**, 202 (1956).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 73—91 (1956).

[4] Chem. Techn. **9**, 257—261 (1957). Polarogr. Inst., Akad. Wiss., Prag (ČSR).

[5] Heyrovský, J., u. J. Forejt: Z. physik. Chem. **193**, 77 (1943).

[6] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 93—98 (1956). Polgr. Inst., Akad. Wiss., Prag.

[7] Kalvoda, R.: Chem. Listy **49**, 759 (1955); vgl. diese Z. **154**, 134 (1957). — Doležal, J. u. R. Hofmann: Chem. Listy **48**, 1610 (1954); vgl. diese Z. **149**, 292 (1956).

[8] Collect. czechoslov. chem. Commun. **13**, 105 (1948).

Entfernung der Spitze im Einschnitt von der Potentialachse wird vermessen, am leichtesten mit Hilfe einer im Oscillogramm gleichzeitig erzeugten Horizontalen, die mittels Verschiebungspotentiometer auf die passende Höhe gebracht wird, so daß die Einschnittiefe aus der Potentiometerstellung hervorgeht, wenn zuvor eine Eichkurve aufgenommen worden ist. Bei über $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen bleibt die Einschnittiefe nahezu konstant. Das Verfahren ist besonders für Kontroll-Serienanalysen geeignet. Auch hier wird ein Fehler von 3% selten überschritten. Schließlich kann auch mit einer Maßlösung titriert werden, die zum Verschwinden des Depolarisators und damit auch des Einschnitts führt. In und Cd lassen sich z. B. nach dieser Methode mit Äthylendiamintetraacetat titrieren[1].

Zur Polarographie in der metallurgischen Praxis hat M. Spálenka[2] vier neue *Analysenvorschriften* angegeben: Zur Bestimmung von *Chrom in Permalloy* wird 1 g der etwa 2% Cr enthaltenden Probe in 20 ml konz. Salzsäure heiß gelöst unter tropfenweiser Zugabe von 3 ml konz. Salpetersäure. Die klare Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt, 10 ml hiervon werden mit 10 ml Bromwasser und 20 ml 2 n Natronlauge 5 min gekocht und nach Zugabe von 10 ml 10 m Natronlauge, 5 ml Ammoniak (1:1) und 3 ml 0,5%iger Gelatinelösung auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird in H_2- oder N_2-Atmosphäre von 0 bis —1,4 V polarographiert, das Polarogramm mit Eichaufnahmen verglichen. — Für eine *Zinkbestimmung in Al-Zn-Mg-Legierung* wird 1 g in 15 ml Salzsäure (1:1) gelöst und mit dem ungelösten Kupfer mit 1 ml Perhydrol aufgekocht. 10 ml der klaren, auf 100 ml aufgefüllten Lösung werden mit 30 ml Wasser verdünnt und mit 5 ml 10 n Natronlauge kurz aufgekocht. Nach Zugabe von 10 ml Ammoniak (1:1), 2 ml gesättigter Natriumsulfitlösung und 2 ml 0,5%iger Gelatinelösung wird auf 100 ml aufgefüllt. In H_2-Atmosphäre wird von 0,8 V an polarographiert. — Zur *Bleibestimmung in reinem Zinn* werden 2 g in 25 ml Königswasser gelöst, dann wird mit 10 ml 50%iger Bromwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft, das Eindampfen wird mit 8 ml Bromwasserstoffsäure wiederholt. Sofern der Rückstand dann noch Zinn enthält, muß abermals mit 5 ml Bromwasserstoffsäure abgedampft werden. Der zinnfreie Rückstand wird mit 10 Tropfen Salzsäure (1:1) aufgenommen und nach Zugabe von 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung auf 10 ml aufgefüllt. In Wasserstoffatmosphäre wird anodisch-kathodisch bis —0,8 V polarographiert und das Polarogramm mit einem zweiten mit Eichzusatz verglichen. — *Cu, Cd und Ni* können in *dem Lagermetall Stannit* gleichzeitig analysiert werden, wenn 2 g der Probe in 25 ml Königswasser gelöst und mit 10 ml 50%iger Bromwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft werden und dieses Eindampfen mit weiteren 5 ml Bromwasserstoffsäure zwei- oder dreimal wiederholt wird. Der Rückstand muß dann in 10 ml Salzsäure (1:1) aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt werden. 10 ml dieser Lösung füllt man nach Zugabe von 10 ml 4 m Ammoniumchloridlösung, 10 ml Ammoniak (1:1) und je 2 ml gesättigter Natriumsulfit- und 0,5%iger Gelatinelösung auf 100 ml auf und polarographiert.

Bei neuen Untersuchungen zur Anwendung des Barker-Rechteckwellen-Polarographen haben G. W. C. Milner und L. J. Slee[3] Orthophosphorsäure als Grundelektrolyt verwendet und dabei festgestellt, daß sie sich vorzüglich als Lösungsmittel und Grundelektrolyt zur direkten polarographischen Analyse einer ganzen Reihe von Elementen in *Legierungen* und in *Erzen* eignet. So werden Fe^{III}, Cu, Bi,

---

[1] Treindl, L.: Chem. Listy **50**, 534 (1956); vgl. diese Z. **154**, 276 (1957).

[2] Acta chim. Acad. Sci hung. **9**, 171—178 (1956). Inst. Metallforsch., Panenské-Březany (ČSR).

[3] Analyst **82**, 139—151 (1957). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (Engl.).

Pb, Tl, Cd und Zn in 1 m Orthophosphorsäure reversibel reduziert. Die Halbstufenpotentiale, gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen, liegen (in der gleichen Reihenfolge) bei + 0,10, + 0,01, — 0,085, — 0,395, —0,455, —0,585 und —0,995 V. Ni zeigt eine irreversible Stufe bei $E_{1/2}$ = — 1,0 V, bei Co, Sb, Sn, und In ist keine Stufe feststellbar. An der Tropfelektrode (m = 1,510 mg/sec, 50,6 cm Hg-Säule) werden folgende Diffusionsstromkonstanten erhalten: Für Cu (mit 0,002% Gelatine) 2,97, für Pb 3,03, für Tl 2,59, für Cd 2,86 und für Zn (schlechte Stufe) 2,8; sie liegen also bei geringeren Werten (etwa 20%) als in 1 m Salzsäure. — *Arbeitsvorschriften. Blei in Zinn und Zinnlegierungen* (Weißmetall, Babbittmetall usw.). 100 mg werden in 3 ml konz. Salpetersäure gelöst und abgedampft. Mit 6,8 ml Phosphorsäure (D 1,75) wird aufgenommen und so stark erhitzt, daß die Metazinnsäure gelöst ist. Hat man 10 min weiter erhitzt, so wird abgekühlt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Ein aliquoter Teil wird nach Durchperlen von Stickstoff direkt polarographiert. Lösungen mit 0,1 μg Pb/ml lassen sich neben der 1000fachen Menge Sn einwandfrei bestimmen. — *Blei in Kupferlegierungen.* Die Analyse erfolgt nach der gleichen Vorschrift. Als Maximumunterdrücker müssen nur 0,2 ml 0,05 %ige Gelatinelösung zugesetzt werden. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 0,2 μg Pb/ml ($\pm$ 30%), eine bis zu 3000fache Kupfermenge bleibt ohne Einfluß. — *Blei in Aluminiumlegierungen.* Zur Auflösung sind 5 ml konz. Salpetersäure erforderlich, im übrigen wird wie für Zinnlegierungen verfahren. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 0,15 μg Pb/ml. — Auch *Blei in Zinklegierungen* wird nach dieser Methode bestimmt. Bis herab zu 0,06 μg Pb/ml werden noch auf $\pm$ 10% erfaßt. Zur direkten Bestimmung von *Blei in Stahl*, der auch Zinn enthalten kann, werden zur Auflösung der 100 mg-Probe 7—8 ml konz. Salpetersäure benötigt. Ein Gehalt von 0,28% Pb neben 12% Sn ist nach dieser Methode zu 0,265% bestimmt worden. Sogar *in Mineralien* ist die direkte Bleibestimmung in der Phosphorsäurelösung möglich: 100 mg fein gepulvertes Material werden in der Platinschale mit 10 ml konz. Salpetersäure und 2 ml Fluorwasserstoffsäure 60 min erhitzt und schließlich zur Trockne eingedampft. Mit 6,8 ml Phosphorsäure wird dann in 30 min wieder vollständig gelöst. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt und ein aliquoter Teil direkt polarographiert. Der Bleigehalt einer *Monazitsand*-Probe wird in der Doppelbestimmung zu 0,237 $\pm$ 0,007% erhalten. Nach der gleichen Methode werden *Opalglas* und *Flußspat* analysiert. Wie bei sämtlichen übrigen Analysen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit gravimetrischen Bestimmungen. — In ähnlicher Weise sind auch Legierungen auf *Kupfer* direkt polarographierbar, wenn nicht mehr als die gleiche Menge Eisen in der Legierung enthalten ist. Hier ist jedoch ebenso wie für die Analyse von Zink in Kupferlegierungen notwendig, daß längere Zeit mit Phosphorsäure erwärmt und daß erst auf 50 ml verdünnt und 10 min gekocht wird, bevor man auf 100 ml auffüllt. Nur nach dieser Vorbehandlung werden reproduzierbar konzentrationsproportionale Spitzenhöhen erhalten. Gehalte bis zu 30 μg Cu oder Zn je ml werden auf 2% genau erfaßt. Die *Zinkbestimmung* ist allerdings nur zuverlässig, wenn nicht mehr als die doppelte Menge Nickel enthalten ist. Zur Zn-Bestimmung in Kupfer, Zinn, Blei und Aluminium enthaltenden Legierungen löst man 100 mg Probe in der kleinstmöglichen Menge Salpetersäure und erhitzt in Gegenwart von 6,8 ml Phosphorsäure in der üblichen Art. Nach leichter Abkühlung gibt man 50 ml Wasser zu, kocht 10 min, kühlt auf Raumtemperatur, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und verwendet 5 ml zur Polarographie. Leicht gelingt auch die Bestimmung von *Cadmium*, wenn der Bleigehalt nicht mehr als das 1500fache beträgt. Man verfährt wie bei der Pb-Bestimmung in Weißmetall. — Die Vorschriften stellen eine Verbesserung und Ergänzung zu früheren Angaben[1] dar.

[1] Ferrett, D. J., u. G. W. C. Milner: Analyst. **80**, 132 (1955); **81**, 193 (1956); vgl. diese Z. **148**, 379 (1955).

J. Koryta[1] berichtet in einer *Übersicht über die Polarographie von Komplexverbindungen und über die analytischen Anwendungen.* Vom Einfluß der Komplexbildung auf das Polarogramm ausgehend wird der Mechanismus der Depolarisation durch Komplexe, die Bestimmung von Stabilitäts- und Dissoziationsgeschwindigkeits-Konstanten der Komplexe aus dem Polarogramm und der Einfluß der Konstitution auf die Depolarisation an Hand von Literaturzitaten behandelt. Möglichkeiten zu kinetischen Messungen und analytische Anwendungen sind ebenfalls aufgeführt (29 Zitate). K. Cruse

Polarographische Untersuchung von Ditetrazolium-Salzen. B. Jámbor und E. Bajusz[2] führten eine polarographische Untersuchung von Ditetrazoliumsalzen aus, da neben dem bei biologischen Forschungen als Redoxindicator benützten Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) die dunklere Formazane bildenden Ditetrazoliumverbindungen zunehmende Anwendung finden. Von letzteren bewähren sich am besten *2,2'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-3,3',5,5'-tetraphenylditetrazoliumchlorid* oder *Bluetetrazolium* (BT) und *2,2'-p-Diphenylen-3,3',5,5'-tetraphenylditetrazoliumchlorid* oder *Tetrazolpurpur* (NT), von denen das erste ein blaues, das letzte ein purpurrotes Formazan bildet. Bei der polarographischen Bestimmung dieser Verbindungen wird dieselbe Apparatur und Methode angewendet, wie bei der Untersuchung von TTC[3]. Das polarographische Verhalten von BT und NT ist dem des TTC ähnlich, doch macht sich die Wirkung der Bindung der beiden TTC-Moleküle als speziale polarographische Eigenschaft bemerkbar. BT und NT sind die einzigen Verbindungen mit zwei Adsorptionstufen. Das Potential der Reduktion zu Formazan in neutraler Lösung beträgt bei NT —0,12 Volt, bei BT —0,21 Volt, auf die n Wasserstoffelektrode bezogen. Die Reduktion ist wahrscheinlich irreversibel. Da die polarographische Stufe von irreversiblen Reaktionen nicht bei dem Potential der freien Energie, sondern bei der der Aktivierungsenergie entstehenden Überspannung erscheint, können die Reduktionspotentialwerte nur in dem Fall Maße der Reduzierbarkeit sein, wenn in der Lösung keine die Aktivierungsenergie vermindernden Faktoren vorhanden sind. Unter solchen Umständen ist das Reduktionspotential nur ein Faktor der Reduzierbarkeit; deshalb können mit Sulfhydrylverbindungen NT und BT leichter reduziert werden als TTC. Das Reduktionspotential der beiden Stickstoffatome in Stellung 1 und 2 ist je p_H-Einheit um 60 mV verschoben. Unterhalb p_H 5 wächst die Höhe der zweiten Adsorptionsstufe des BT, bis die Höhe der Aufnahme von 4 Elektronen entspricht, dann erscheint ein kleiner Teil der Reduktionsstufe bei —0,5 Volt, hierauf folgt wieder eine 4 Elektronen entsprechende, aber unregelmäßig verlaufende Stufe. Zur Klärung dieser Unregelmäßigkeit wurden bei p_H 2,5 die Konzentration der BT-Lösung geändert und die Polarogramme aufgenommen. Dieses unregelmäßige Verhalten ist wahrscheinlich Folge eines durch Aufnahme von 4 Elektronen gebildeten, zur Dimerisation neigenden Zwischenprodukts, dessen Adsorptionsfähigkeit sehr groß ist und die Reduzierbarkeit nur bei negativerem Potential möglich ist. Deshalb erscheint bei —0,7 Volt eine unregelmäßige Stufe. NT zeigt unter den gleichen Umständen diese Eigentümlichkeit nicht, auch bleibt in alkalischem Medium die von dem ausgeschiedenen Formazan bedingte Verminderung der ersten Reduktionsstufe aus.

Das von G. Zemplén, L. Mester und E. Eckhart[4] erzeugte D-Galaktodiphenylformazan (GF) ist als solches Derivat des Triphenyltetrazoliumchlorids (TTC) zu

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 363—373 (1956). Polgr. Inst. Akad. Wiss., Prag.

[2] Agrokém. és talajtan **5**, 117—126 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest.

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **4**, 55 (1954).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **86**, 472 (1953).

betrachten, in welchem eine Phenylgruppe durch ein Molekül Galaktose ersetzt ist. Wegen des eingebauten Zuckermoleküls ist zu erwarten, daß diese weniger toxische Verbindung als Redoxindicator bei biologischen Arbeiten vorteilhafter verwendbar wäre. Aus diesem Grunde untersuchten B. JÁMBOR und L. MESTER[1] das polarographische Verhalten von Zuckertetrazoliumderivaten und Zuckerformazanen. Die Polarogramme von Galaktodiphenyltetrazoliumchlorid (GTC) bei verschiedenen p_H-Werten bleiben im ganzen p_H-Gebiet unverzweigt, nur die Steilheit ändert sich unwesentlich, die Reduktion der in der I. und II. Reduktionsphase teilnehmenden Atomgruppen verläuft also parallel. Als Zwischenprodukt werden Formazan bzw. ein Dihydrotetrazoliumderivat gebildet und aus beiden entsteht Galaktodiphenylhydrazid. Die Abhängigkeit des Reduktionspotentials vom p_H-Wert der einzigen 4-Elektronenstufe von GTC gibt annähernd eine Gerade, deren Neigungswinkel beiläufig 45 mV/p_H ist. GTC ist löslicher als TTC, daher ist die Stufenhöhe auch bei höheren Konzentrationen dieser proportional und die bei TTC beobachtete Anomalie tritt nicht auf. Ähnlich verhalten sich GF und Galaktodiphenyltetrazoliumchloridacetat. In saurer Lösung wird GF während des Polarographierens zersetzt, die Kurven sind verzerrt und die Halbstufenpotentiale unzuverlässig. In alkalischer Lösung ändert sich die Farbe von GF — die Ursache ist unbekannt — und der Redoxpotentialwert ist unsicher. Die Untersuchung von GTC-Ac ist wegen Abspaltung der Acylgruppen in alkalischer Lösung noch schwieriger. J. PLANK

Bromacidimetrische Titrationen. In Fortführung früherer Versuche[2] beschreibt L. ROSENTHALER[3] Bestimmungsmethoden für *Natriumtetrathionat, Natriumdithionit, Rongalit, Thiosinamin, p-Oxybenzoesäure und Thiosalicylsäure. — Bestimmung von* $Na_2S_4O_6$*:* Die Oxydation des Tetrathionats durch Brom entsprechend der Gleichung $Na_2S_4O_6 + 7\ Br_2 + 10\ H_2O = 2\ NaHSO_4 + 2\ H_2SO_4 + 14\ HBr$ erfolgt rasch. Die Aufarbeitung mit dem Aerations- oder dem Cyanoferratverfahren kann nach 5 min erfolgen, wobei als Indicator Methylrot oder Phenolphthalein dient. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 1,5313(5) mg $Na_2S_4O_6$. *Bestimmung von* $Na_2S_2O_4$*:* Die Oxydation erfolgt ebenfalls bis zur Sulfatstufe entsprechend der Gleichung: $Na_2S_2O_4 + 3\ Br_2 + 4\ H_2O = 2\ NaHSO_4 + 6\ HBr$. Aufarbeitung erfolgt nach dem Aerationsverfahren mit dem Indicator Methylrot; 1 ml 0,1 n Lauge $\simeq$ 2,627 mg $Na_2S_2O_4 \cdot 2\ H_2O$. *Bestimmung von Rongalit:* Vermeidet man einen größeren Bromüberschuß und arbeitet nach 5 min nach dem Cyanoferratverfahren und mit Indicator Phenolphthalein auf, so reagiert nur die Sulfoxylatkomponente mit dem Br_2 entsprechend der Gleichung: $NaHSO_2 + 2\ Br_2 + 2\ H_2O = NaHSO_4 + 4\ HBr$; 1 ml 0,1 n Lauge $\simeq$ 3,0824 mg Rongalit ($NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2\ H_2O$. *Bestimmung von Thiosinamin (Allylthioharnstoff):* Die Bestimmung wird analog der von Thioharnstoff durchgeführt[2]. 1 Mol Thiosinamin bildet bei der Reaktion 10 Äquiv. Säure; 1 ml 0,1 n Lauge $\simeq$ 1,1614 mg Thiosinamin. *Bestimmung von p-Oxybenzoesäure:* Man oxydiert in wäßriger Lösung mit überschüssigem Br_2 entsprechend der Gleichung: $C_7H_6O_3 + 4\ Br_2 = C_6H_2Br_3OBr + 4\ HBr + CO_2$ und aeriert. Die letzten Reste Br_2 werden durch Zusatz von $K_4[Fe(CN)_6]$ beseitigt. Dann titriert man mit Phenolphthalein als Indicator mit Lauge bis zur bleibenden Rotfärbung; 1 ml 0,1 n Lauge $\simeq$ 3,451 mg p-Oxybenzoesäure. *Bestimmung von Thiosalicylsäure:* 1 Mol Thiosalicylsäure liefert mit Br_2 8 Äquiv. Säure; 1 ml 0,1 n Lauge $\simeq$ 1,9265 mg Thiosalicylsäure. Man erhitzt die Substanz mit der nötigen Menge 0,1 n Lauge und Wasser bis zur völligen Auflösung, vermischt nach dem Erkalten mit ebensoviel 0,1 n Säure und setzt sofort Brom in genügendem Überschuß hinzu. Die Reaktion verläuft rasch. Die Aufarbeitung erfolgt mit Cyanoferrat

[1] Agrokém. és talajtan **5**, 127—134 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.)
[2] Vgl. diese Z. **153**, 431, 432 (1956).
[3] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 292—296 (1957). Bern.

oder nach dem Aerationsverfahren und durch Titration mit Phenolphthalein als Indicator. HILDEGARD PLUSKAL

Komplexometrische (ÄDTA-) Titrationen. A. J. BARNARD jr., W. C. BROAD und H. FLASCHKA[1] geben an Hand von 227 Literaturhinweisen eine ausführliche Übersicht über die ÄDTA-Titrationen. Nach Besprechung der Grundlagen der Methoden und der verschiedenen Titrationsarten behandeln die Verff. insbesondere die visuelle Endpunktsbestimmung und beschreiben sehr ausführlich die dazu verwendeten Metallindicatoren. Es sind dies Ortho-, ortho'-dihydroxyazofarbstoffe (Eriochromschwarz T, Eriochromblauschwarz R, Eriochromblauschwarz B, Säurechromblaufarbstoffe, Eriochromrot B, Ponceau 3R), Ortho-, ortho'-disubstituierte Azofarbstoffe (Thorin, PAN), Ortho-monosubstituierte Azofarbstoffe (SPADNS, SNADNS), Phthaleine, Sulfophthaleine und Triphenylmethanfarbstoffe (Metallphthalein, Calcein, Xylenolorange, Brenzcatechinviolett, Eriochromcyanin R, Chromazurol S), Anthrachinonfarbstoffe (Alizarinrot S). A. KURTENACKER

Komplexometrische Titrationen mit Azoxin-Indicatoren. J. S. FRITZ, W. J. LANE und A. S. BYSTROFF[2] berichten über die Eignung von *7-(1-Naphthylazo)-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Naphthylazoxin)* und anderen Verbindungen ähnlicher Konstitution als Indicator für Titrationen mit ÄDTA-Lösung. Die Indicatoren werden durch Kupplung eines diazotierten Amins mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure dargestellt (genaue Vorschriften im Original). Bei den Titrationen ergeben sich mit einer großen Zahl von Metallionen scharfe, leicht festzustellende Endpunkte. Arbeitet man in schwach saurer Lösung, so stören Ca und Mg nicht. Komplexbildner, wie Tartrat, Citrat, Sulfosalicylat usw. wirken ebenfalls nicht störend. *Zink* und andere zweiwertige Metalle können in Gegenwart von Citrat neben U^{VI}, Th oder Zr titriert werden. Durch Tartrat werden U^{VI} und Sb^{III} maskiert, Fluorid dient

Tabelle 1

Zu titrierende Ionen	p_H-Bereich	Puffer
Cd^{2+}, Co^{2}, $^{+}Cu^{2+}$, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Seltene Erden, Y^{3+}, Zn^{2+}	5,5—6,5	2 g Ammoniumacetat oder 5 bis 10 Tr. Pyridin
Cu^{2+} (allein)	4,0	Formiat
Mn^{2+}	6,5—7,0	10 Tr. Pyridin
Fe^{3+}, Th^{4+}	3,0—3,5	Chloracetat
Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} in Anwesenheit von Citrat oder Tartrat	6,0—6,5	2 g Ammoniumacetat oder 5 bis 10 Tr. Pyridin

zum Maskieren von Be^{II}, Nb^{V} und Ti^{IV}, Jodid für Hg^{II} und Thioharnstoff für Cu^{II}. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung, die 0,15—0,4 mmol des Metallions enthält, wird auf 50—75 ml gebracht. Wird ein Maskierungsmittel benötigt, so fügt man für 0,1 mmol des zu maskierenden Ions 5—10 ml der 0,1 m Lösung des Maskierungsmittels zu. Über den zuzufügenden Puffer und den p_H-Bereich orientiert Tab. 1. Die p_H-Einstellung erfolgt mit Ammoniak oder Perchlorsäure unter Verwendung eines p_H-Meters. Nach Versetzen mit 0,5 ml einer 1%igen Lösung des

[1] Chemist-Analyst **45**, 86—93, 111—112 (1956); **46**, 18—28 (1957). J. T. Baker Chemical Comp., Phillipsburg, New Jersey (USA) u. Nation. Res. Centre, Dokki, Cairo (Ägypten).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 821—825 (1957). State College, Ames, Iowa (USA).

Indicators titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur reinen Rotfärbung. Durch Zugabe von 1,00 ml einer 0,005 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung wird der Farbumschlag von Gelb oder Gelborange nach Rot bedeutend verschärft (Erklärung im Original). Mit der $Cu(NO_3)_2$-Lösung ist ein Blindwert zu bestimmen und vom Gesamtverbrauch abzuziehen. K. Brodersen

Verwendung von o-Dithiolen in der qualitativen Analyse. Im Anschluß an frühere Mitteilungen[1] berichtet R. E. D. Clark[2] über die Verwendung von *Toluol-3,4-dithiol* (Kurzbezeichnung Dithiol) zum qualitativen Nachweis von Kupfer, Kobalt, Eisen(II), Thallium und Antimon(V). Unter geeigneten Reaktionsbedingungen ist der Nachweis der genannten Elemente spezifisch. — *Kupfer.* 1 ml der Probelösung wird mit 0,5 —1 ml Pyridin und 1 Tropfen Reagenslösung (0,1—0,2 g Dithiol werden in 95%igem Äthanol kalt gelöst) versetzt. Man erhält eine gelbe bis grünlichgelbe Farbverbindung, die sich auch nach Zugabe von Eisen(II)-sulfat nicht verändert (zur Unterscheidung von Nickel). Bei Gegenwart von Gold, Quecksilber(II), Silber, Palladium oder oxydierenden Agentien entsteht nach Zugabe von Dithiol ein Niederschlag. Man kocht auf und gibt dann noch einige Tropfen Reagenslösung zu, bis die für Kupfer charakteristische Gelbfärbung auftritt. Die Nachweisreaktion kann auch in natronalkalischer Lösung durchgeführt werden. Man versetzt dazu 1 ml der Probelösung mit einem Überschuß 2 n Natronlauge, fügt einige Tropfen Zinkdithiol (siehe unten) zu und erwärmt das Reaktionsgemisch. Bei Anwesenheit von Kupfer kommt es zur Bildung einer orangefarbenen bis orangeroten Farbverbindung. Fe gibt keine Färbung, Ni gibt eine blaßgelbe, Co eine blaue Farbe. Größere Mengen Cyanid stören die Reaktion. Erfassungsgrenze ist 1 bzw. 0,5 μg Cu/ml. — *Kobalt.* Man versetzt 1 ml der mineralsauren Probelösung mit einem Überschuß an Natriumacetat und 0,5 ml Isoamylacetat und gibt dann tropfenweise unter Schütteln die Reagenslösung zu. Bei Anwesenheit von Kobalt färbt sich die Isoamylacetatschicht blau. Die Nachweisreaktion kann auch in wäßriger Pyridinlösung durchgeführt werden. Man versetzt 1 ml der Probelösung mit 0,5 ml Pyridin und gibt tropfenweise das Reagens zu. Von Fremdmetallen stören nur größere Mengen Kupfer, außerdem stört Cyanid, da es die Reaktion verhindert. Erfassungsgrenze 0,1—0,2 μg/ml Co. — *Eisen(II).* 0,5 ml der kalten Probelösung werden mit 0,5 ml Pyridin versetzt. Man gibt tropfenweise die Reagenslösung zu. Bei Anwesenheit von Eisen(II) entsteht eine rote Farbverbindung. Größere Mengen Kobalt und Kupfer stören. Bei Gegenwart dieser Elemente wird das Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen einer frischbereiteten Natriumdithionitlösung behandelt, bis die für Eisen(II) charakteristische Rotfärbung auftritt. Erfassungsgrenze 0,2 μg Fe/ml. — *Thallium.* 1 ml der angesäuerten Probelösung (die Lösung soll 0,1—0,2 n mineralsauer sein) wird mit 0,5—1 ml Pyridin versetzt. Man läßt langsam m KCN-Lösung zutropfen, bis die Testlösung farblos (bzw. nahezu farblos) ist, und fügt anschließend das Nachweisreagens hinzu. Es entsteht eine orange bis gelbe Farbsalzlösung, die unter Bildung eines Niederschlages schnell verblaßt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen wieder. Erfassungsgrenze 20—30 μg Tl/ml. — *Antimon(V).* Man versetzt 0,5 ml der Probelösung, die vorher mit Bromwasser oxydiert worden ist, tropfenweise mit m KCN-Lösung, bis die Testlösung farblos ist, gibt anschließend noch die gleiche Menge konzentrierter Salzsäure und etwa 1 ml Pyridin zu und läßt dann die Reagenslösung zutropfen. Bei Anwesenheit von Antimon(V) kommt es sofort zur Bildung einer leuchtend roten oder orangeroten Farbverbindung. Die Erfassungsgrenze ist 0,5 μg Sb/ml. — Die vorstehenden Nachweise sind auch

[1] Clark, R. E. D.: Analyst **61**, 242 (1936); **62**, 661 (1937); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939).

[2] Analyst **82**, 177—182 (1957). Techn. Coll., School of Art, Cambridge (England).

für die Metallsulfide (im Gang der qualitativen Analyse) anwendbar, da sich die Sulfide von Cu, Fe, Co, Mn in einem Gemisch von Pyridin und Dithiol (oder in einer Lösung von Zinkdithiol und KOH oder Ammoniak sowie einigen Tropfen Pyridin) unter Bildung der charakteristischen Färbungen lösen. Cu, Co und Fe können auch nebeneinander (und neben großen Mengen Pb, Hg^{II}, Bi, Cd, As^{III}, Sb^{III}, Sn^{IV}, Cr, Al, Zn, Mn, Ca, Sr, Ba, Mg, K, Ammonium) nachgewiesen werden. Man versetzt dazu die zu prüfende Lösung zunächst mit 1 ml Pyridin und Dithiollösung, bis die Färbung von Cu erscheint. Dann fügt man Natriumdithionitlösung zu, wobei die Cu-Farbe verschwindet und die (nach neuem Dithiolzusatz) blaue Co-Farbe erscheint. Bei weiterem Dithionit- und Dithiolzusatz tritt die rote Fe-Farbe auf. In Anwesenheit von Ni wird noch ein Überschuß von NaOH zugefügt.

In einer weiteren Mitteilung behandelt R. E. D. Clark[1] die Möglichkeit, das wenig beständige Toluol-3,4-dithiol durch beständige Derivate zu ersetzen. Untersucht werden die Verbindungen *Diacetyltoluol-3,4-dithiol*, *Dibenzoyltoluol-3,4-dithiol* sowie die komplexe *Zinkverbindung des Toluol-3,4-dithiols*. Die beiden ersten Derivate sind in saurem Medium stabil, hydrolysieren jedoch in alkalischer Lösung unter Bildung von Toluol-3,4-dithiol. In einer warmen, wäßrigen Pyridinlösung hydrolysiert Diacetyldithiol nur langsam, jedoch fast augenblicklich in einer äthanolischen Kaliumäthylatlösung. In konzentriert salzsaurer Lösung reagiert *Diacetyldithiol* mit den nachstehend genannten Elementen unter Bildung charakteristischer Farbverbindungen: *Palladium(II)* (ziegelrot); *Rhenium(VII)* (beim Erwärmen der Testlösung entsteht eine intensiv grüne Farbsalzlösung); *Tellur(IV)* (mit überschüssigem Reagens entsteht ein gelbgefärbter Niederschlag); *Selen(IV)* (es entsteht eine rote Farbsalzlösung, die allmählich nach Gelb umschlägt); *Iridium(IV)* (man erhält eine braune Farbverbindung, die mit Dichloräthylen extrahiert werden kann). *Dibenzoyldithiol* reagiert mit *Palladium(II)* ähnlich. Die Reaktion ist für Pd^{II} unter den angegebenen Reaktionsbedingungen spezifisch. Die gewöhnlich vorkommenden Elemente stören nicht. — Die komplexe Zinkverbindung des Dithiols ist als Ersatz von Toluol-3,4-dithiol am besten geeignet. Zinkdithiol löst sich in kaltem Pyridin oder in wäßriger Natronlauge und reagiert in saurer oder alkalischer Lösung unter Freiwerden von Toluol-3,4-dithiol. — *Zinkdithiollösung.* Man fügt die Lösung von 1 g Dithiol in 5 ml Chloroform zur heißen Lösung von 2 g Zinkacetat in 50 ml Wasser und schüttelt. Den gebildeten Niederschlag filtriert man, wäscht anschließend mit Chloroform und trocknet bei 80° C. — Man löst eine passende Menge dieses Reagenses in 3—5 ml 95%igem Äthanol, versetzt mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure oder 5 n Schwefelsäure und schüttelt bis zur Bildung der klaren Flüssigkeit. Zur Verwendung in alkalischem Medium löst man eine passende Menge Zinkdithiol in 2 n Natronlauge und Äthanol. K. Machner

Sulfosalicylsäure als Maskierungsmittel bewährt sich bei Trennungen von Eisen oder Aluminium von Titan sowie bei Trennungen Eisen/Aluminium und Magnesium/Aluminium, berichtet T. Tanaka[2]. Zur Eisen/Titan-Trennung versetzt man die Lösung mit Alkali und Sulfosalicylsäure, fällt das Eisen mit Ammoniumsulfid und im Filtrat das Titan durch Kochen als $TiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Zur Aluminium/Titan-Trennung wird die mit Sulfosalicylsäure versetzte Lösung bei p_H 9,4 gekocht, und nach Abfiltration des $TiO_2 \cdot 2\,H_2O$ im Filtrat das Aluminium als Oxinat bestimmt. Zur Eisen/Aluminium-Trennung wird die alkalische, sulfosalicylsäurehaltige Lösung mit Ammoniumsulfid versetzt, und nach Abfiltration des Eisensulfides im Filtrat

[1] Analyst 82, 182—185 (1957).

[2] Jap. Analyst 6, 13—19 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Sakai Chem. Ind. Ltd. (Japan).

das Aluminium als Oxinat bestimmt. Zur Magnesium/Aluminium-Trennung wird die maskierte Lösung angesäuert, das Aluminium als Oxinat gefällt und im Filtrat das Magnesium bestimmt. K. Brodersen

Über eine direkte IR-spektroskopische Messung der Reaktionspartner für Reaktionen bei hohen Temperaturen während des Ablaufes der Reaktion berichten R. Burt und G. J. Minkoff[1]. Dieses Verfahren bietet gegenüber den üblichen Methoden mehrere Vorteile, da die einzelnen Komponenten innerhalb des Reaktionsraumes und bei der Reaktionstemperatur bestimmt werden können. Bei der partiellen Oxydation des Propans von 250—430° C wird die CO-Bande bei 2170 cm^{-1} laufend registriert. Große Schwierigkeiten bereitet die Herstellung geeigneter Reaktionsräume und Fenster. Pyrexglas mit Saphirfenstern erwies sich als brauchbar. Die Arbeit enthält eine ausführliche Diskussion über die Änderung der IR-Banden bei höherer Temperatur, über die Berücksichtigung der Eigenstrahlung des Reaktionsgefäßes und über die Eichung des Verfahrens. Für die apparative Anordnung und die Meßtechnik des benutzten Doppelstrahlspektrometers muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Specker

Eine Kugelrohranordnung für Vakuumdestillationen wird von A. W. Schrecker[2] beschrieben. Sie besteht aus 3 durch Rohre und Schliffe miteinander verbundenen Borsilicatglaskolben. Aus dem größten dieser Kolben (⌀ 48 mm), der nur eine Schliffhülse als Ansatz trägt, kann man, falls Lösungen vorliegen, das Lösungsmittel durch direkten Anschluß an eine Vakuumpumpe herausdestillieren. Dann schließt man durch Schliffe einen 2. und 3. Kolben von 38 mm ⌀ an, verbindet durch eine Schliffhülse des 3. Kolbens mit der Vakuumpumpe und legt in einen Ofen, so daß zuerst nur der 1. Kolben erwärmt wird. Nachdem man das Destillat im 2. Kolben aufgefangen hat, steigert man durch Verminderung eines entsprechenden Widerstandes die Temperatur des Ofens und destilliert aus dem 2. in den 3. Kolben, wobei eine gewisse Fraktionierung erzielt werden kann. Hildegard Pluskal

Ein einfacher Trocknungsapparat wird von R. K. Maurmeyer und T. S. Ma[3] beschrieben. Er besteht aus einer 500 Watt-Infrarotlampe mit in einer Quarzröhre angebrachtem Heizdraht und einem Al-Blech, das als Hohlspiegel dient. Die zu trocknenden Gegenstände befinden sich davor auf einer Al-Blechunterlage (42 × 34 cm). Filterröhrchen legt man z. B. auf ein Drahtgestell und saugt zum schnelleren Trocknen Luft hindurch, wodurch die Trockenzeit auf 10—20 min begrenzt wird. Die Temperatur kann durch einen vorgeschalteten Widerstand zwischen 30 und 180° C variiert werden. Die Apparatur eignet sich auch zum raschen Einengen von Lösungen und Trocknen von festen Stoffen, Tüpfelpapieren und Papierchromatogrammen. Hildegard Pluskal

Einen kleinen Vakuum-Umlaufverdampfer, mit dem große Flüssigkeitsmengen rasch und schonend verdampft werden können und dessen Umlaufsystem trotzdem ein sehr geringes Volumen besitzt, haben F. Petuely und N. Meixner[4] konstruiert. Die Apparatur erlaubt ein Einengen auf etwa 5 ml, wobei eine Stundenleistung von 250 ml bei wäßrigen Lösungen und bei Beheizung mit Wasserdampf erreicht wird. Es können aber auch Makroapparaturen mit einem Endvolumen bis

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 259—268 (1957). Imperial College Sci. Technol., London (England).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 1113—1114 (1957). Publ. Health Serv., Bethesda Md.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 563—566. Brooklyn Coll., Brooklyn, N. Y. (USA).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 613—615. Univ. Graz (Österreich).

zu 1000 ml ausgeführt werden. Wegen genauer Konstruktionsangaben sowie Einzelheiten in der Bedienung der Apparatur[1] kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden. K. MACHNER

Zur Fettextraktion im Halbmikromaßstab haben P. WIX und J. W. HOPTON[2] eine Apparatur konstruiert, die die gleichzeitige Extraktion von 24 Proben ermöglicht. Jede Extraktionseinheit besteht aus einer Proberöhre (175 × 25 mm) als Extraktionsgefäß, auf das mit Normalschliff ein 15 cm langer Rückflußkühler aufgesetzt ist. Die WHATMAN-Extraktionshülse (60×16 mm) sitzt auf Einbuchtungen in der Proberöhre auf. Alle Extraktionseinheiten tauchen gemeinsam in ein Aluminium-Wasserbad von 37,5 cm ⌀, das durch elektrische Heizung auf der konstanten Temperatur von 60° C gehalten wird, um einen gleichmäßigen Rückfluß des Extraktionsmittels Petroläther von 40—60° C Siedepunkt zu sichern. Als Vorzüge des in 4 Abbildungen wiedergegebenen Apparats werden angeführt: der verhältnismäßig niedrige Preis, der geringe Bedarf an Extraktionsmittel (25 ml), das geringe Gewicht der Extraktionsgefäße, das die Analysenfehler verkleinert und schließlich der Umstand, daß die Extraktion gefahrlos unbeaufsichtigt über Nacht fortgeführt werden kann. K. MACHNER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. *Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Vom Wasser, ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik.* Band XXIII. 292 Seiten mit 84 Abbildungen und 65 Tabellen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1956. Preis Halbleinen 27,40 DM.

In einem Beitrag *Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser* beurteilt A. KAESS neben Probenahme und bakteriologischer Methodik die chemischen Untersuchungsverfahren kritisch. Verf. gibt verbesserte Arbeitsvorschriften zur Bestimmung folgender Substanzen: Chlorid, Fluorid, Nitrit, Nitrat, Gesamthärte, kalkaggressiver und freier Kohlensäure. Von analytischem Interesse ist auch der Beitrag von W. FRANK, in welchem er Ergebnisse über *papierchromatographische und elektrophoretische Untersuchungen von einfachen und höheren Phosphaten* einschließlich der Arbeitsvorschriften mitteilt. Die papierchromatographische Methode erlaubt, Phosphate verschiedenen Kondensationsgrades und auch unterschiedlicher Konstitution (cyclische und geradkettige Polymere) zu trennen, nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Über *die jodometrische Dead stop-Chlorbestimmung und die Chlorcolorimetrie in der Wasserchemie* berichten J. HOLLUTA und H. MEISSNER. Die Abhandlung ist bereits früher in dieser Z. **152**, 112 (1956) veröffentlicht worden. Einen *Beitrag zur Kenntnis des Fluorgehaltes von Wässern im norddeutschen Raum* gibt A. KAESS, indem er analytisch ermittelte Fluorwerte von über 400 Wässern anführt. K. SCHILLING gibt einen Überblick über *Chlordioxyd in der Wasseraufbereitung.* Über *Untersuchungen an Speisewässern für Hochleistungsdampfkraftanlagen im Flammenphotometer* berichtet R. KRAUSE. Zu Fragen hinsichtlich des Abwassers und dessen Aufbereitung nimmt W. HUSMANN Stellung in einem Bericht über *Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Abwasser, Kläranlagen und Vorflutern.* Die technische Seite des

[1] Die Apparatur kann von der Firma K. Bartelt, Graz, bezogen werden.

[2] Chem. and Ind. **1957**, 805—807. Univ. of Nottingham, Loughborough, Leics.

Abwasserproblems wird in folgenden Beiträgen erörtert: P. Brulhart: *Filterdüsen für Schnellfilteranlagen;* W. Wisfeld: *Aufbereitung von Wasser und Abwasser nach dem Accelator-Verfahren;* G. Müller-Neuhaus: *Schlammbelebung mit Feinstbelüftung;* H. Lüssem: *Elektrolytische Abwasserreinigung;* W. Bischofsberger: *Untersuchungen über die Filtrierbarkeit des Emscherwassers.* Einen weiteren Beitrag technischer Anwendung liefert H. List mit einer Mitteilung über *Bemessung und Schaltung von Vollentsalzungsanlagen.* An Arbeiten biologischen Charakters hinsichtlich der Fauna seien die folgenden genannt: W. Schmitz: *Salzgehaltsschwankungen in der Werra und ihre fischereilichen Auswirkungen* und L. Hartmann: *Untersuchungen über die Wirkung der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung auf die Lebensgemeinschaft der bodenbewohnenden Protisten.* Über bakteriologische Untersuchungen berichten A. Beling, D. Thon und K. Loos: *Verwendung der Membranfiltermethode für die Überprüfung der Wirkungsweise biologischer Abwasserreinigungsanlagen* sowie K. Schilling: *Neuerungen in der Wasseruntersuchung.* Letzterer verweist auf günstige Ergebnisse bei der Verwendung des bakteriologischen Schnelltestes (8—10 Std) nach Jörg (bacto-strip-Verfahren). R. Ritter

H. Moritz, *Spektrochemische Betriebsanalyse. Mit praktischen Ratschlägen für die Ausführung spektrochemischer Analysen im Betriebslaboratorium.* Zweite, verbesserte Auflage. XV, 240 Seiten mit 65 Abbildungen und 19 Zahlentafeln. (43. Band der Sammlung G. Jander, Die chemische Analyse). Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1956. Preis geheftet 52,— DM, Ganzleinen 55,— DM.

Die „spektrochemische Betriebsanalyse" lag 1944 als druckreifes Manuskript vor, konnte aber erst 1946 erscheinen. Die jetzt veröffentlichte zweite Auflage erforderte eine weitgehende Umarbeitung, um der während des Krieges und später eingetretenen raschen Entwicklung der Analysenmethode in apparativer und methodischer Hinsicht gerecht zu werden. Das Werk soll vor allem ein Hilfs- und Beratungsbuch für den angehenden und den praktisch tätigen Spektrochemiker sein. Von theoretischen Erläuterungen wird also abgesehen. In dem ersten großen Abschnitt des Buches werden die Einrichtungen zur Lichtanregung, zum Erzeugen und Auswerten der Spektren, ferner Neben- und Hilfsapparate sowie die photographische Platte behandelt. Der Hauptabschnitt Analysentechnik gliedert sich in die qualitative Analyse, die Übersichtsanalyse, die quantitative Analyse und verschiedene Sonderanalysen. Auf ein kurzes Kapitel über den Zeit- und Materialaufwand sowie die Genauigkeit von Betriebsanalysen folgen ausgewählte, in Tabellenform gebrachte Analysenvorschriften für die quantitative Untersuchung von Aluminium, seinen Legierungen sowie von Eisen und Stahl. Ein ausführliches Schrifttumsverzeichnis und ein sorgfältig angelegtes Sachverzeichnis bilden den Abschluß des von einem erfahrenen Sachkenner geschriebenen Werkes, das bestens empfohlen werden kann.

A. Mayer und W. J. Price, *Chemical and Spectrographic Analysis of Magnesium and its Alloys.* Etwa 250 Blätter in Loseblattbuch mit Textabbildungen und 9 Tafeln. Magnesium Elektron Ltd., Manchester 1954. Preis 3 Guineas.

In der vorliegenden Sammlung, die nach Bedarf ergänzt werden soll, sind die Analysenmethoden von Magnesium und seinen Legierungen veröffentlicht, welche die Magnesium Elekron Ltd. für Forschungszwecke und zur Betriebskontrolle in ihren Werken verwendet. Die Methoden sind zum Teil Originalverfahren, zum Teil sind es Literverfahren, die für die besondere Anwendung umgearbeitet worden sind. Alle Verfahren sind überprüft. Der 1. Teil der Sammlung enthält chemische und physikalisch-chemische Analysenmethoden, die nach dem zu bestimmenden Element alphabetisch geordnet sind. Im 2. Teil ist die spektrographische Analyse von Magnesium und seinen Legierungen unter Einschluß der Theorie ausführlich beschrieben. Die selbstregistrierende Spektroskopie ist vorläufig nur kurz erwähnt.

Sie soll ergänzt werden. Ebenso wird die Ergänzung der Sammlung durch Bestimmungsmethoden für die im Magnesiummetall eingeschlossenen Gase in Aussicht gestellt. Die Sammlung kann jedem empfohlen werden, der mit einschlägigen Untersuchungen zu tun hat. A. KURTENACKER

Wasseruntersuchung. *Zur colorimetrischen Bestimmung von Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Blei, Mangan, Nickel und Zink in Abwässern und Industrieabfällen* überprüfen A. A. CHRISTIE, J. R. W. KERR, G. KNOWLES und G. F. LOWDEN[1] bekannte photometrische Methoden. Das Einfarben-Dithizonverfahren für Cadmium[2] und Blei[3] und das Dimethylglyoximverfahren für Nickel[3] werden für genügend befunden, während für die anderen Metalle verbesserte Arbeitsvorschriften gegeben werden. — *Zur Zerstörung der organischen Substanz* dampft man 500 ml Probe mit 5 ml konz. Salpetersäure auf etwa 15 ml ein, bringt dann mit 2 ml 60%iger Perchlorsäure zur Trockne und erhitzt schließlich 40 min auf nicht mehr als 300° C. Der Rückstand wird in 2 ml 5 n Salzsäure gelöst. Wenn noch organische Substanz zugegen ist (Braun- oder Schwarzfärbung), wird die Behandlung wiederholt. Unlösliche weiße Niederschläge (SiO_2 oder $PbSO_4$) werden abfiltriert. — *Chrom.* Zur Bestimmung des als *Chromat* anwesenden Chroms versetzt man einen aliquoten Teil der klaren Lösung, der nicht mehr als 0,05 mg Cr enthält, mit 5 ml Schwefelsäure (1+1), verdünnt mit Wasser auf 50 ml, fügt 1 ml Phosphorsäure (D 1,75) und 2 ml Diphenylcarbazidlösung (0,2 g in 100 ml Äthanol) zu und mißt bei 540 mμ. Die Eichkurve wird mit $K_2Cr_2O_7$-Lösungen aufgestellt. Für die *Bestimmung des Gesamtchroms* versetzt man den mit Wasser auf etwa 30 ml verdünnten aliquoten Teil (nicht mehr als 0,05 mg Cr enthaltend) mit 5 ml Schwefelsäure (1+1), vertreibt den Chlorwasserstoff vollständig durch Abrauchen, kühlt, verdünnt mit Wasser auf etwa 30 ml, erhitzt zum Sieden, gibt 1 ml 5%ige $AgNO_3$-Lösung und 1 g Ammoniumperoxydisulfat zu, kocht wenigstens 10 min, beseitigt etwaige Permanganatfarbe durch vorsichtiges Zutropfen 1%iger $NaNO_2$-Lösung, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und verfährt weiter wie oben. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen gleichartig behandelte Chromlösungen. — Die Bestimmung von *Kupfer* erfolgt im wesentlichen nach dem Dithiooxamidverfahren von PH. W. WEST und M. COMPÈRE[4]. In der 0,01—0,2 mg Cu enthaltenden Lösung wird die Säure mit Ammoniak zum größten Teil abgestumpft, dann setzt man 1 ml 20%ige Malonsäurelösung und 5 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung zu, wobei sich p_H 5,2 einstellen soll. Es folgen unter Schütteln Zusätze von 1 ml 1%iger Lösung von Gummi acacia und 0,5 ml Dithiooxamidlösung (0,2 g in 90%igem Äthanol). Man füllt mit Wasser auf 50 ml auf und mißt die Farbe nach 20 min bei 650 mμ oder vergleicht visuell mit gleichartig behandelten Standards. — *Zur Eisenbestimmung* dient das Thioglykolsäureverfahren, das durch Cd, Cu, Pb, Zn und bis zur 5fachen Menge Ni nicht beeinträchtigt wird. Man verdünnt die nicht mehr als 0,05 mg Fe enthaltende Lösung mit Wasser auf 50 ml, versetzt mit 2 ml 20%iger Citronensäurelösung, 0,1 ml Thioglykolsäure, macht schwach ammoniakalisch [mit etwa 2 ml 37:100 verd. Ammoniak (D 0,880)] und mißt nach 5 min bei 535 mμ oder vergleicht mit Standardlösungen im Neßlerzylinder. — *Mangan.* Man raucht die Lösung, die nicht mehr als 0,2 mg Mn enthalten soll, mit 5 ml Schwefelsäure (1+1) zur Vertreibung der Chloride ab, verdünnt mit Wasser auf 30 ml, fügt 1 ml 5%ige $AgNO_3$-Lösung

[1] Analyst **82**, 336—342 (1957). Government Lab., Dadley House, London u. Water Pollution Res. Lab., Stevenage, Herts. (England).

[2] SALTZMAN, B. E.: Analyt. Chemistry **25**, 493 (1953); vgl. diese Z. **143**, 225 (1954).

[3] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determinations of Traces of Metals. 2. Aufl. Interscience Publishers, Inc., New York 1950.

[4] Analyt. Chemistry **21**, 628 (1949); vgl. diese Z. **131**, 440 (1950).

zu, erhitzt zum Sieden, gibt 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ zu, hält noch 10 min im schwachen Sieden, kühlt und mißt nach dem Verdünnen auf 50 ml bei 525 mμ gegen eine gleichartig behandelte Vergleichslösung, die mit $NaNO_2$ entfärbt worden ist. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung stören Fremdmetalle nicht, beim visuellen Farbvergleich in Neßlercylindern wirken hauptsächlich größere Chrommengen störend. — *Zur Zinkbestimmung* wird die Einfarben-Dithizonmethode nach SANDELL[1] insofern abgeändert, als zu 10—25 ml Probelösung von der Thiosulfatlösung (50 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 100 ml Wasser) 5 ml zugegeben werden, wenn weniger als 5 mg Cu anwesend sind. Ist mehr Cu vorhanden, so gibt man 1 ml Thisulfatlösung für je 1 mg Cu zu. K. MACHNER

Zur Bestimmung organisch gebundenen Stickstoffs in Wasser und Abwasser geben G. B. MORGAN, J. B. LACKEY und F. W. GILCREAS[2] eine modifizierte KJELDAHL-Methode an. Die neue Methode zeichnet sich durch besondere Einfachheit in der Ausführung bei Erhaltung der guten Genauigkeit anderer, ähnlicher Methoden[3] aus. Organischer Stickstoff wird zu 98,4% mit einer Standardabweichung im Mittel von 0,24% wieder gefunden. Die in Abwässern vorkommenden Kohlenhydrate und Lipoide stören ebensowenig wie Nitrat- oder Nitrition. Ammoniak kann gesondert bestimmt werden. — *Ausführung. Aufschlußlösung:* Man löst 125 g Kaliumsulfat in 800 ml Wasser und 400 ml 36 n Schwefelsäure, fügt 50 ml einer 8%igen Lösung von rotem Quecksilber(II)-oxyd in 6 n Schwefelsäure zu und verdünnt auf 2 l. *Bestimmung.* Man versetzt die auf 200 ml verdünnte Probe mit 50 ml Aufschlußlösung, erhitzt 20 min bis fast zum Sieden, fügt 50 ml einer Lösung zu, die 50%ig an Natriumhydroxyd und 2,5%ig an Natriumthiosulfatpentahydrat ist, und destilliert das Ammoniak in 50 ml einer 2%igen Borsäurelösung, die 10 ml eines Mischindicators [0,2%ige Methylrot- und 0,2%ige Methylenblaulösung in 95%igem Äthanol (2 : 1)] auf 1 l enthält. Das Destillat wird mit 0,02 n Schwefelsäure titriert.

Zur Bestimmung von 2—50 µg Phosphor in 100—1000 ml Seewasser oder anderen verdünnten Lösungen reichern M. ISHIBASHI und M. TABUSHI[4] das Phosphat durch Mitfällung an Magnesiumhydroxyd an und bestimmen es anschließend photometrisch nach der Molybdänblaumethode. Zur quantitativen Mitfällung des Phosphates sind 7 mg Magnesium je 100 ml Probelösung nötig. Man zentrifugiert die Fällung, nimmt in verdünnter Salpetersäure auf, neutralisiert mit Ammoniak und beginnt mit der photometrischen Bestimmung, die durch Mg^{++}, NH_4^+ und NO_3^- nicht gestört wird. Bei Untersuchung von Seewasser werden Cl^- und SO_4^{--} zunächst am Magnesiumhydroxyd mitgefällt, lassen sich aber durch Waschen mit Ammoniak entfernen. Arsen(V) und Arsen(III) in 3fachen Überschuß stören. Organische Phosphorverbindungen werden zum Teil mitgefällt, stören aber nicht bei der Bestimmung, wenn sie nicht durch die obige Behandlung zerstört werden.
K. BRODERSEN

Über eine colorimetrische Methode zur Mikrobestimmung von Chlorpikrin in Wasser berichten R.-M. FOURNIER und M. PERSON[5]. Das Verfahren beruht auf der Farbmessung der stark gefärbten Komplexe, die Chlorpikrin mit Kaliumcyanid und Phloroglucin in pyridinhaltigem Medium bildet. Die Reaktion ist spezifisch und besitzt eine Empfindlichkeit von 4 µg Chlorpikrin/ml. Es wird eine Hypothese über den Reaktionsverlauf gebracht. — *Ausführung.* In ein Reagensglas von 10 mm Durch-

[1] Siehe Fußnote 3, S. 149.
[2] Analyt. Chemistry **29**, 833—835 (1957). Univ. Florida, Gainesville, Fla. (USA).
[3] MCKENZIE, H. A., und N. S. WALLACE: Australian J. Chem. **7**, 55 (1954).
[4] Jap. Analyst **6**, 7—11 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto.
[5] Chim. analytique **39**, 155—158 (1957).

messer gibt man 1—5 ml der chloropikrinhaltigen Lösung, fügt 3 ml Ligroin zu, schüttelt heftig 3 min lang, läßt absitzen und entnimmt 2 ml der überstehenden Ligroinlösung in ein Colorimeterglas. Zur verbleibenden Lösung gibt man nochmals 3 ml Ligroin, schüttelt 2 min, läßt absitzen, entnimmt 3 ml und vereinigt diese mit den vorher abgenommenen im Colorimeterglas. Nun gibt man 2 ml Reagenslösung (siehe unten) zu, wartet genau 5 min und mißt gegen einen Blindansatz bei Grünfilter (535 mμ). Die Einmeßkurve stellt man mit steigenden Mengen Chlorpikrin in Ligroin (5—40 μg/ml) unter den gleichen Bedingungen auf. Die Methode hat sich bei der Überwachung der Abwässer bei der Chlorpikrinfabrikation gut bewährt. Durch die Extraktion werden die Begleitstoffe besonders das durch seine Farbe störende Calciumpikrat (außerdem Calciumchlorid usw.) ausgeschaltet. *Reagenslösung.* Man schüttelt 50 ml Pyridin, 50 ml Methylalkohol und 0,600 g KCN unter Eiskühlung 30 min, filtriert den unlöslichen Überschuß von KCN ab und fügt 0,100 g Phloroglucin zu. Das Reagens ist jeden Tag frisch zu bereiten und in brauner Flasche aufzubewahren. H. Pohl

Spektralanalyse von Metallegierungen. *Aufbau und Eigenschaften eines lichtelektrischen Spektrometers zur Analyse von Metallegierungen* werden von H. Diebel und W. Hanle[1] beschrieben. Das Gerät benutzt ein 2 m-Gitter (5×8 cm, 590 Striche je mm) in der 1. und 2. Ordnung zur spektralen Zerlegung und 13, hinter festen Austrittsspalten (75—100 μ) angeordnete Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) als Empfänger. Die Spalte können einfach umjustiert werden; der Minimalabstand zweier Linien beträgt etwa 30 Å. Thermische Dispersionsänderungen werden durch Thermostatierung weitgehend vermieden bzw. durch Nachjustierung eines Planspiegels im Strahlengang kompensiert; die Empfindlichkeit der SEV kann in weiten Grenzen variiert werden. Der Photostrom von jeweils 4 SEV kann gleichzeitig in 4 Integratoren gespeichert werden. Die Messung der Ladespannung erfolgt statisch mit einem Elektrometer; es wird das Intensitätsverhältnis einer Linie zu einem Bezugselement abgelesen. Auf ein Registriergerät ist verzichtet worden. Relaisschaltungen sorgen für automatischen Ablauf der Vorfunkzeit und der Abfunkzeit (20 sec) während der Analyse. Zur Anregung wird ein selbstgebauter Mittelspannungsfunkenerzeuger benutzt, der im Vergleich zum Feußner-Funkenerzeuger eine wesentlich schnellere Einstellung konstanter Intensitätsverhältnisse ergibt. Die Vorfunkzeit kann daher auf wenige Sekunden reduziert werden. Abfunkkurven unter verschiedenen Bedingungen werden gezeigt, Arbeitsvorschriften für die Analyse von niedrig legierten Stählen und von Aluminiumlegierungen sowie der Arbeitsgang beim Einsatz des Instrumentes in einem Stahlwerk sind angegeben. Die Dauer einer Analyse beträgt etwa 5 min (12 Abb.).

F. Thorn[2] berichtet über Erfahrungen, die mit einem *lichtelektrischen Gitterspektrometer*[3] im Stahlwerksbetrieb bei der Analyse von Aluminium- und Stahllegierungen gemacht wurden. Während bei Leichtmetallegierungen (Al, Mg, Si, Cu, Zn) und niedrig legierten Stählen (Cr bis 3%, Ni bis 5%, Cu bis 0,7%, Mo, Si, Mn bis 1%) nur verhältnismäßig kleine relative Fehler beobachtet wurden (3—5% relativ bei Gehalten $< 0{,}5\%$), reichten Auflösungsvermögen und Dispersion des benutzten Gitters (5×8 cm², 560 Striche/mm) nicht für eine befriedigende Analyse höher legierter Stähle (Cr, Ni bis 28%) aus. Das Gerät wurde zunächst zur Betriebskontrolle neben naßchemischen Analysenverfahren eingesetzt, hat aber auf Grund der guten Erfahrungen die chemischen Analysen bei den Vorproben verdrängt;

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 127—132 (1957).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 133—134 (1957).

[3] Diebel, H., u. W. Hanle: Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 127 (1957); vgl. das vorstehende Referat.

lediglich bei Abstichproben sind noch chemische Kontrollanalysen erforderlich. Der Zeitbedarf für die Analyse beträgt 5 min. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit der chemischen Analyse wird durch häufige, sorgfältige Eichung kontrolliert. Hierbei ist der Herstellung der Eichproben bezüglich Gießtechnik, Abkühlungs- und Beruhigungszeit besondere Sorgfalt zu widmen, um vergleichbare Werte zu erhalten (2 Abbildungen). G. Bergmann

Die Entwicklungsmöglichkeiten der lichtelektrischen Emissionsspektralanalyse werden von H. Krempl und G. Scheibe[1] untersucht. Die Verff. gehen zunächst auf die Möglichkeiten ein, durch das Studium des zeitlichen Aufbaues der Entladungen und der chemischen Umsetzungen an den Elektroden zu einer Steigerung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse und somit zu einer Einschränkung der Fehlerbreite zu gelangen. Hierbei hat sich gut bewährt, wenn die Entladung in definierter Gasatmosphäre übergeht. Die technische Entwicklung der Anregungsgeräte muß die Untersuchungsergebnisse an Einzelfunken und an periodischen Entladungen berücksichtigen. Diesen Anforderungen wird ein Funken- und Bogenanregungsgerät nach R. Seitner gerecht, bei dem die Werte von Spannung, Kapazität, Induktivität und Widerstand im Entladungskreis über weite Bereiche so variiert werden können, wie es sich für die verschiedenen Analysenaufgaben als notwendig erweist. Aus dem Intensitätsverlauf der C I Linie 2478 Å und C II 4267 Å bei Variation von Induktivität und Kapazität, die in einem Intensitätsrelief dargestellt werden, lassen sich die bekannten Unterschiede im Verhalten von Funken- und Bogenlinien bei Veränderungen der Kreisparameter deutlich erkennen, ohne daß allerdings auf die analytische Bedeutung dieses Sachverhalts eingegangen wird. Als Beitrag zu der Frage, ob Gitter oder Prisma als dispergierendes Mittel für spektrochemische Zwecke günstiger ist, beschreiben die Verff. einen einfachen, selbst entwickelten Prismenautokollimationsspektrographen, der sich zur Verwendung mit photographischer Platte oder Photosekundärelektronenvervielfacher eignet. Zur photoelektrischen spektrochemischen Analyse eignet sich eine vollautomatische Anzeigevorrichtung, mit der die Linienintensitäten gemessen werden können. Für die Auswertung dient bei der Stahlanalyse entweder das übliche Zweilinienverfahren mit einer Eisenlinie als Referenzlinie, oder ein Verfahren, bei dem die Analysenlinien auf das an einer Prismenfläche reflektierte Gesamtlicht bezogen werden. Zur Justierung der Vervielfacher hat sich ein Spektralatlas bewährt, in dem in gleichem Maßstab, wie bei den bekannten Tafeln von F. Gössler Intensitätsregistrierkurven mit einem durch das ganze Spektrum hindurchgeführten Photovervielfacher aufgezeichnet sind.

Zu den drei vorstehend referierten Arbeiten wurden in der Diskussion einige wichtige Bemerkungen gemacht: So berichten K. Abresch und H. Zimmermann[2] über *ein einfaches kleines Spektralgerät*, welches zur Entlastung der großen Apparatur und zur Schulung von Laborantennachwuchs gedacht ist. Ein Metallspektroskop der Firma Fuess wird in Verbindung mit einem Lichtelektrometer zur direkten photoelektrischen spektrochemischen Analyse von niedrig legierten Stählen verwendet. An Hand der Meßergebnisse von Mangan-Eichproben wird gezeigt, wie mit zwei SEV das Intensitätsverhältnis der Mn-Linie 4783 zu der Fe-Linie 4903 gebildet wird. Aufgetragen gegen die Mn-Konzentration ergeben die Meßpunkte eine praktisch geradlinige Eichkurve. Zur Anregung dient ein Wechselstrombogen von 8 Amp. Die Elektroden werden in Nagelform mit konisch abgedrehter Spitze verwendet.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 135—139 (1957). Techn. Hochsch. München.
[2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 140—141 (1957).

Im Zusammenhang mit der Arbeit von H. KREMPL und G. SCHEIBE diskutieren E. STENGEL, F. J. HAFTKA und H. KREMPL[1] die Frage, ob man die zeitliche Aufeinanderfolge der hochangeregten Funkenlinien und der Bogenlinien in der Entladung analytisch ausnützen könne. Hierzu wäre eine Vorrichtung zur zeitlichen Auflösung oder zur elektronischen Ausblendung erforderlich, wofür sich gewisse Möglichkeiten zu ergeben scheinen.

Schließlich berichtet H. STALLMANN[2] noch über die Anwendung des von H. DIEBEL und W. HANLE entwickelten und von F. THORN in die Praxis eingeführten *Gitterspektrometers*, mit dem jetzt im Dreischichtenbetrieb gearbeitet wird. Bestimmt werden Cr, Cu, Mo, Si, Mn bis zu 3%, und Ni bis 5%. Im Mai 1956 wurden mit dem Spektrometer allein 7500 Bestimmungen durchgeführt. J. VAN CALKER

Die spektralanalytische Untersuchung von Lithium, Strontium und Barium auf Verunreinigungen beschreiben M. A. NOTKINA und S. M. SOLODOVNIK[3]. Es werden Al, Fe, Si, Mg, Mn und Cu in Lithiumcarbonat, Fe, Cd, Si, Cu, Pb, Cr und Zn in Strontium- und Bariumcarbonat, und Bi, Sn und Sb in Bariumcarbonat bestimmt. Die Beimengungen werden aus vertikalen Graphitelektroden fraktioniert verdampft und die Carbonate von Li, Sr oder Ba werden vor der Untersuchung mit Graphit oder Schwefelpulver versetzt. Die Untersuchungsdaten sind tabellarisch wiedergegeben. Bei Mischungen mit Kohle wird die Empfindlichkeit der Methode zu $1 \cdot 10^{-4}$ % für Pb, Bi, Cd und zu $4 \cdot 10^{-4}$ % für Sn angegeben. Bei Schwefelmischungen beträgt sie für Sn, Bi und Cd $1 \cdot 10^{-4}$ %, für Pb $4 \cdot 10^{-4}$ % und für Sb $1 \cdot 10^{-3}$ %. Es ist ein Quarzspektrograph ISP-22 verwendet worden. Der mittlere Fehler beträgt etwa $\pm$ 10—12%. W. BÖHM

Zur photometrischen Bestimmung von Arsen und Phosphor in Kupferlegierungen benutzen H. C. BAGHURST und V. J. NORMAN[4] die von D. K. GULLSTROM und M. G. MELLON[5] vorgeschlagene Bildung einer gemischten Heteropolysäure mit Molybdän und Vanadium. Da die Ausbildung des Arsensäurekomplexes in schwach salpetersaure Lösung erfolgt, die analoge Phosphorverbindung sich dagegen quantitativ auch bei hoher Salpetersäurekonzentration bildet, kann durch entsprechende Arbeitsbedingungen einmal die Summe Phosphor + Arsen, zum anderen nur Phosphor erfaßt werden. Der Arsengehalt wird mit Hilfe von Eichkurven aus der Differenz ermittelt. Anwesenheit geringer Mengen Blei, Nickel, Aluminium, Eisen, Mangan, Cadmium, Wismut und Antimon übt keinen störenden Einfluß aus. — *Arsenbestimmung (0—0,75%) in phosphorfreiem Material.* 1,5 g Probe werden in 10 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und nach Vertreiben der nitrosen Gase auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Verdünnen zu etwa 30 ml neutralisiert man vorsichtig mit verdünntem Ammoniak bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages, den man durch Zugabe von 2 n Salpetersäure gerade wieder löst. Nach Überführen in einen 100 ml-Meßkolben füllt man mit Wasser auf. 50 ml der Auffüllung werden zur Anfärbung in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 2 n Salpetersäure sowie 25 ml Reagenslösung (3,60 g Natriumvanadat + 48 g Natriummolybdatdihydrat im Liter) versetzt und nach 10 min aufgefüllt. Zu den verbleibenden 50 ml gibt man zwecks Bereitung einer Kompensationslösung 10 ml 2 n Salpetersäure und füllt ebenfalls auf. Außerdem wird mit 10 ml 2 n Salpetersäure und 25 ml Reagenslösung eine Blindprobe angesetzt und nach 10 min zu

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 141—142 (1957).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 143 (1957).

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 569—572 (1957) [Russisch].

[4] Analyt. Chemistry **29**, 778—782 (1957). Defence Standards Labs., Woodville (South Australia).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1809 (1953); vgl. diese Z. **146**, 367 (1955).

100 ml aufgefüllt. Die Lichtabsorption dieser drei Lösungen wird bei gleicher Temperatur (17—35° C) bei 430 mμ gegen Wasser gemessen und der Arsengehalt nach Abzug der beiden Blindwerte aus einer Eichkurve ermittelt, die durch Zugabe steigender Mengen Natriumhydrogenarsenatlösung zu reinem Kupfer aufgestellt worden ist. — Bei *Legierungen mit Arsengehalten bis zu 0,60 % und Phosphorgehalten bis zu 0,10 %* erfolgt das Lösen der Probe und Auffüllen in gleicher Weise. Anschließend entnimmt man drei aliquote Teile von je 20 ml in 100 ml-Meßkolben und behandelt wie folgt: 1. Nach Zugabe von 40 ml 4 n Salpetersäure und 25 ml Reagenslösung wird zu 100 ml aufgefüllt und nach 15 min die Farbe des Phosphorkomplexes in

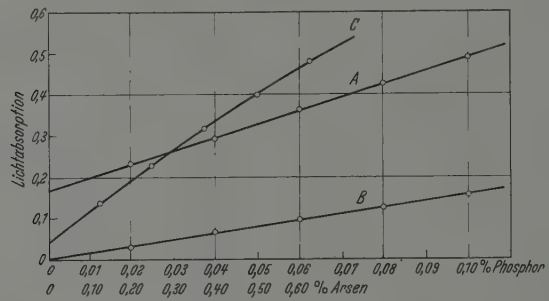

Abb. 1. Eichkurven zur Arsen- und Phosphorbestimmung in Kupferlegierungen nach BAGHURST und NORMAN. *A* Phosphor in 1,6 n Salpetersäure (4 cm-Küvette); *B* Phosphor in 0,2 n Salpetersäure (2 cm-Küvette); *C* Arsen in 0,2 n Salpetersäure (2 cm-Küvette)

einer 4 cm-Küvette photometriert (Salpetersäurekonzentration = 1,6 n). 2. Nach Zugabe von 10 ml 2 n Salpetersäure und 25 ml Reagenslösung wird zu 100 ml aufgefüllt, zusammen mit einem Reagentienblindwert in ein Wasserbad von 17 bis 30° C gestellt und bei gleicher Temperatur in 2 cm-Küvetten die Absorption des Arsen- und Phosphorkomplexes sowie der Blindprobe gemessen. 3. Nach Zugabe von 10 ml 2 n Salpetersäure wird zu 100 ml aufgefüllt und die Absorption der Blindprobe in 2- und 4 cm-Küvetten gemessen. — Zur Auswertung sind drei verschiedene Eichkurven erforderlich, die jeweils bei Ansetzen frischer Reagenslösungen wie folgt neu aufzustellen sind. *A. Phosphor in 1,6 n Salpetersäure.* Man fügt zu je 10 ml neutraler Kupfernitratlösung (15 g reinstes Kupfer werden in wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst, nach Verdünnen mit Ammoniak bis zum Auftreten eines Niederschlages neutralisiert und nach Zugabe von 2 n Salpetersäure bis zum Verschwinden des Niederschlages mit Wasser zu 500 ml aufgefüllt) steigende Mengen Kaliumdihydrogenphosphat, 40 ml 4 n Salpetersäure, 25 ml Reagenslösung und läßt nach Auffüllen zu 100 ml 15 min stehen. Gleichzeitig wird eine Blindprobe mit Kupferlösung und Salpetersäure angesetzt und in 4 cm-Küvetten photometriert. — *B. Phosphor in 0,2 n Salpetersäure.* Zu je 10 ml neutraler Kupferlösung gibt man steigende Mengen Kaliumdihydrogenphosphat, 10 ml 2 n Salpetersäure, 25 ml Reagenslösung, und photometriert nach Auffüllen zu 100 ml in 2 cm-Küvetten (Temperatur zwischen 17 und 30° C). Eine Blindprobe wird analog behandelt. — *C. Arsen in 0,2 n-Salpetersäure.* Zu 10 ml Kupferlösung fügt man steigende Mengen Arsenat, 10 ml 2 n Salpetersäure sowie 25 ml Reagenslösung, setzt eine Blindprobe mit Kupfer und Säure, eine andere mit Säure und Reagenslösung an, füllt alle Lösungen zu 100 ml auf und photometriert bei gleicher Temperatur (zwischen 17 und 30° C) in 2 cm-Küvetten. — Der Phosphor- und Arsengehalt der Legierungen wird mit Hilfe dieser Eichkurven (vgl. Abb. 1) und den folgenden Beziehungen

ermittelt: Absorption von Phosphor = Absorption in 1,6 n HNO_3 — Absorption der Blindprobe. Absorption von Arsen = Absorption in 0,2 n HNO_3 — (Absorption des Reagentienblindwertes + Absorption des Probenblindwertes + korrigierte Phosphorabsorption). — Nach den Beleganalysen weichen die Arsenbestimmungen bei Gehalten von 0,07—0,60% durchschnittlich um 0,004% voneinander ab, während bei der Phosphorbestimmung im Bereich von 0,066—0,10% die Abweichung 0,0007% beträgt. H. Garschagen

Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung für Gehalte von 0,0005—0,5% in *Reinstaluminium, Aluminium und seinen Legierungen* hat H. Pohl[1] ausgearbeitet. Mit einer Natronlaugevortrennung unter Verwendung von Eisenhydroxyd als Sammler oder auch direkt durch eine kombinierte „Oxin-Carbamat"-Extraktion werden die Begleitelemente vorher abgetrennt und danach ein wasserlöslicher, roter Farbkomplex zwischen Magnesium und „Erio T" gebildet. — *Ausführung.* 1—5 g Einwaage werden mit 15—75 ml 25%iger Natronlauge im 400 ml-Polyäthylenbecher auf dem Wasserbad gelöst, auf 150 ml mit bidestilliertem Wasser verdünnt, mit 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (etwa 2 mg Fe/ml) vermischt und über Nacht stehen gelassen. Es wird filtriert, heiß ausgewaschen, der Niederschlag mit 5 ml Salzsäure (D 1,12) und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd gelöst und im 250 ml-Becherglas zur Trockne gedampft. Ein Blindansatz mit der gleichen Menge Säure wird hier begonnen. Man nimmt den Rückstand mit 1 ml Salzsäure und 5 ml bidestilliertem Wasser auf und stellt mit 50%iger Natriumacetatlösung auf den p_H-Wert 4,9 ± 0,2 ein. Dann fällt man die Begleitelemente durch Zugabe von 5—10 ml 5%iger Oxinlösung (in Methanol gelöst) und läßt etwa 30 min bei 60—80° C stehen. Es wird heiß filtriert, heiß ausgewaschen, die abgekühlten Filtrate werden in 500 ml-Schüttelbirnen mit 20 ml 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung etwa 1 min geschüttelt. Jetzt extrahiert man durch 2 min langes Schütteln mit 20 ml Chloroform und wiederholt dies 2 mal nach Phasenabtrennung durch 10 ml Carbaminatlösung und 20 ml Chloroform. Anschließend wird noch 3—5 mal nur mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase versetzt man mit 30 ml Pufferlösung (10 g NH_4Cl + 450 ml 25%iges NH_4OH auf 500 ml bidestilliertes H_2O; p_H 11,4) und 5 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung, stellt auf p_H 10,6 ± 0,1 ein, pipettiert 20,00 ml Reagenslösung (0,25 g Eriochromschwarz T in 500 ml Methanol, 2—3 Monate haltbar) zu, füllt mit bidestilliertem Wasser auf 500 ml auf und mißt innerhalb 30 min gegen den Blindansatz bei 546 nm in 40 mm Schichtdicke. Bei Mg-Gehalten von 0,005—0,5% kann auch in Salzsäure gelöst und mit einer Abnahme (max. 0,2 g Al) direkt die Oxinfällung und der weitere Arbeitsgang durchgeführt werden. Die Einmeßkurve wird mit Magnesium-Testlösung (25 μg Mg/ml) nach Einstellung auf die p_H-Werte 4,9 und 10,6 (Salzfehlerkompensation) ohne Extraktion direkt aufgestellt. Die Kurve reicht von 0—150 μg und erfüllt bis 80 μg das Lambert-Beersche Gesetz. 12 Beleganalysen von verschiedenen Standardproben mit Mg-Gehalten von 0,0009—0,57% zeigen gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Der maximale Analysenfehler beträgt bei einem Zeitaufwand von 6—7 Std (für die direkte Methode) bzw. etwa 12—20 Std (mit der Laugentrennung) ± 10% vom Sollwert. Der Einfluß der Begleitelemente ist durch die Wahl der Arbeitsmethode ausgeschaltet. H. Pohl

Zur spektralanalytischen Untersuchung von Silicomanganen der Zusammensetzung 10—25% Si, 60—80% Mn, 4—13% Fe und 0,7—2,1% C verreibt man nach A. B. Šajevič und M. A. Perepelkina[2] die Einwaage von 0,1 g einer Durch-

[1] Aluminium **33**, 260—263 (1957). Bds.-Anst. Mat.-Prüfung, Berlin-Dahlem.

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 556—558 (1957) [Russisch]. Inst. f. Schwarzmetalle, Uralsk.

schnittsprobe in einem Achatmörser zuerst mit spektralreinem Graphit und dann mit pulverisiertem Kupferoxyd im Verhältnis 1 : 20 : 20 sorgfältig. Entsprechend wird eine Vergleichsprobe vorbereitet. Die Mischung wird in einer etwa 0,5 mm dicken Schicht mit Hilfe einer Schablone auf eine Platte aus Elektrolytkupfer geschüttet und mit einer angedrückten Glasplatte leicht verdichtet. Es empfiehlt sich, für beide Proben verschiedene Platten zu verwenden, man kann so beide auf eine Photoplatte aufnehmen. Es wird ein Generator DG-1 verwendet. Die obere Elektrode (Kupferstab von 5—8 mm ⌀) ist konisch angeschliffen, die untere ist die pulverisierte Probe. Die Spaltbreite des Spektrographen beträgt 0,01 mm, die Belichtungszeit 20—40 sec. Zur Bestimmung werden die Linien Si 2532,28, Mn 2533,06 und Fe 2535,60 verwendet. Der Kohlenstoffgehalt wird durch chemische Analyse ermittelt. Der Fehler übersteigt nicht 1%. W. Böhm

Über die colorimetrische und gravimetrische Siliciumbestimmung in Titan und Titanlegierungen berichten M. Codell und G. Norwitz[1]. *Zur colorimetrischen Bestimmung* dient das Verfahren von M. Codell, C. Clemency und G. Norwitz[2], das in einigen Punkten verbessert wird. Die jetzt empfohlene *Arbeitsvorschrift* lautet: Zu 0,500 g Probe gibt man in einer Kunststoffschale 40 ml Wasser sowie aus einer Kunststoffbürette 5 ml Flußsäure (150 ml 50%ige Flußsäure werden zu 500 ml mit Wasser verdünnt) und läßt 2—3 Std oder über Nacht bis zum Lösen stehen. Nach Zugabe von 100 ml 4%iger Borsäurelösung und 50 ml Wasser versetzt man mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung bis zur Aufhellung, gibt tropfenweise 3%ige Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung und 2 Tropfen im Überschuß zu und stellt die Probe 90 min in ein siedendes Wasserbad. — *0,003—0,16% Silicium.* Man kühlt auf 23 ± 1° C ab, versetzt mit 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, nach 10 ± 1 min mit 5 ml 20%iger Weinsäure und läßt aus einer Bürette 3 ml Reduktionslösung (30 g Natriumhydrogensulfit, 1 g wasserfreies Natriumsulfit sowie 0,5 g 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure werden in etwa 175 ml Wasser gelöst, zu 200 ml verdünnt, filtriert und in einer Kunststoffflasche aufbewahrt; die Lösung muß wöchentlich frisch bereitet werden) zufließen. Nach 20 min füllt man in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und photometriert einen filtrierten Teil in einem Beckman-Spektralphotometer bei 700 mμ gegen eine Blindprobe. — *0,16—1,5% Silicium;* Man füllt bei 15° C in einem 250 ml-Meßkolben auf, versetzt einen aliquoten Teil von 25 ml mit 4,5 ml Flußsäure (siehe oben), 90 ml 4%iger Borsäure sowie 75 ml Wasser. Man gibt 10 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu und arbeitet wie oben weiter. — Zur Aufstellung der Eichkurve versetzt man jeweils 0,5 g von Titanproben mit niedrigem Siliciumgehalt mit steigenden Mengen einer Standard-Siliciumlösung und führt den beschriebenen Arbeitsgang durch. — Zur *gravimetrischen* Bestimmung von Siliciumgehalten von 0,3—5% ist folgende *Arbeitsweise* geeignet: 2 g (0,3—1% Si) bzw. 1 g (1—5% Si) Probe werden in 200 ml Wasser und 40 ml Schwefelsäure unter Erhitzen gelöst, mit 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft und 5—8 min abgeraucht; bei beginnender Hydrolyse des Titans ist die Heizquelle sofort zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser verdünnt, unter Zugabe von Filterschleim filtriert und der Rückstand nach Auswaschen mit 2%iger Schwefelsäure im Platintiegel verascht. Man schmelzt mit Natriumcarbonat, löst die Schmelze in 150 ml Wasser und 40 ml 70%iger Perchlorsäure, dampft bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen ein und raucht 15 min stark ab. Nach Filtrieren wie zuvor wird 30 min bei 1100° C

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 327—332 (1957). Pitman-Dunn Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1432 (1953); vgl. diese Z. **144**, 54 (1955).

geglüht, gewogen, der Rückstand mit 5 ml 48%iger Flußsäure sowie 2 Tropfen Schwefelsäure zur Trockne gedampft und 10 min bei 1100° C geglüht. — Nach den Beleganalysen zeigt die colorimetrische Bestimmung bei Siliciumgehalten von 0,007—0,42% eine mittlere Abweichung von 0,005%, die gravimetrische bei Gehalten von 0,41—1,95% eine von 0,01%. H. GARSCHAGEN

Eine Isotopenmethode für die Bestimmung von Sauerstoff in Titan beschreiben A. D. KIRSHENBAUM und A. V. GROSSE[1] in Anlehnung an die von ihnen früher beschriebene Sauerstoff-Elementaranalyse[2]. Sie lassen das zu untersuchende Titan mit einer ^{18}O enthaltenden Legierung und Graphit reagieren, machen einen Teil des entstandenen CO im Vakuum frei und bestimmen in einem Massenspektrometer das $C^{16}O/C^{18}O$-Verhältnis. Die Methode und die dazu benötigte Apparatur wird in den früheren Veröffentlichungen eingehend beschrieben[2]. Man kann 0,04—0,2% O im Titan mit einem relativen Fehler von weniger als 0,5% bestimmen. Die an Standardproben gewonnenen Ergebnisse liegen um etwa 10% höher als mit der bekannten Vakuumschmelzmethode erhalten werden. Die Verff. zeigen an Hand von analogen Untersuchungen, daß die Vakuummethode wahrscheinlich zu tiefe Werte liefert. H. MÜNZEL

Über ein Verfahren zur Bestimmung von Molybdän in Titan-Molybdänlegierungen mit Hilfe der Ionenaustausch-Chromatographie berichten I. P. CHARLAMOV und P. JA. JAKOVLEV[3]. Mo wird in saurer Lösung an Sulfokohle adsorbiert, Ti und Fe gehen durch, in ammoniakalischer Lösung werden Ti und Fe und andere Elemente als Citrat- oder Tartratkomplexe an Aluminiumoxyd adsorbiert, während Mo durchläuft. — *Analysengang.* Die Einwaage wird unter schwachem Erwärmen in 10%iger Schwefelsäure gelöst. Gegen Ende des Lösens gibt man einige Tropfen Salpetersäure (D 1,4) hinzu, dampft bis zum Auftreten weißer Nebel ein und kühlt ab. Die Größe der Einwaage und die Säuremenge sind abhängig vom Mo-Gehalt und der Art der Weiterverarbeitung. Zur Abtrennung des Molybdäns auf Sulfokohle beträgt die Einwaage 0,25—1 g (bei Mo-Gehalten von 10—2%), die Säuremenge 50—150 ml 10%ige Schwefelsäure. Die Lösung wird mit Wasser so verdünnt, daß sie 5—6% H_2SO_4 enthält, worauf man sie durch eine Säule von 16 mm ⌀ laufen läßt, die mit 25 g N-Sulfokohle beschickt ist. Die Säule wird vorher mit 300 ml Salzsäure (1 : 4) und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung soll nicht größer als 5 ml/min sein. Man wäscht dann mit der gleichen Durchlaufsgeschwindigkeit mit Wasser nach, bis das Filtrat Ti-frei ist (Probe mit H_2O_2). Filtrat und Waschwasser werden verworfen. Zur Elution des Molybdäns läßt man 150 ml 5%iges Ammoniak und 75 ml Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4—5 ml/min durch die Säule laufen, neutralisiert die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure (D 1,84) bis zur schwachsauren Reaktion, gibt noch einen Überschuß von 5 ml konz. Schwefelsäure zu, erhitzt auf 80—100° C und versetzt tropfenweise mit gesättigter $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Man dampft die Lösung auf 80—100 ml ein, läßt sie nach Abkühlung durch einen Zinkreduktor laufen und titriert anschließend mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung in Stickstoff- oder CO_2-Atmosphäre. — Zur Abtrennung von Mo auf Aluminiumoxyd löst man 0,1 g Einwaage in 50 ml 10%iger Schwefelsäure, dampft ein,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 225—227 (1957). Temple Univ., Philadelphia Pa. (USA).

[2] Trans. Amer. Soc. Metals **45**, 758 (1953); **46**, 525 (1954); Analyt. Chemistry **26**, 1955 (1954); vgl. diese Z. **148**, 377 (1955/56).

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 535—536 (1957) [Russisch]. Wiss. Unters.labor., Verwaltung d. Materialreserven.

bis weiße Nebel auftreten, und füllt in einem Meßkolben auf 500 ml auf. Zur Analyse versetzt man 25 ml, entsprechend 50—200 μg Mo, mit 0,5 ml 5%iger Weinsäure- oder Citronensäure-Lösung, mischt gut durch, neutralisiert mit Ammoniak (D 0,91) gegen Kongopapier und gibt noch 1—2 Tropfen im Überschuß zu. Die vollkommen klare Lösung läßt man durch eine mit Aluminiumoxyd beschickte Säule (Höhe 4—5 cm, ⌀ 1,6 cm) laufen, wäscht mit 30 ml 0,5%igem Ammoniak und sammelt Filtrat und Waschwasser in einem 100 ml-Meßkolben. Man neutralisiert mit konz. Salzsäure (D 1,19), gibt noch einen Überschuß von 10 ml Säure zu, schüttelt gut um, versetzt mit 12—15 ml 10%iger Kaliumrhodanidlösung und 5 ml 10%iger $SnCl_2$-Lösung in 2 n Salzsäure, füllt auf und photometriert bei 400 bis 500 mμ). W. Böhm

Über die photometrische Magnesiumbestimmung im Gußeisen mit Kugelgraphit mit Eriochromschwarz T berichtet H. Pohl[1] unter Bezugnahme auf frühere Untersuchungen über die Bestimmung kleiner Magnesiumgehalte in Zink und seinen Legierungen[2], in Aluminium[3] und Kathodennickel[4]. — *Ausführung.* Man löst 0,1 g Einwaage mit wenig Wasser und 10 ml Salpetersäure (D 1,2) in einem 250 ml-Quarzbecher, verdampft zur Trockne und röstet den Rückstand leicht. Er wird dann mit 1 ml Salzsäure (D 1,12) und etwa 5 ml Wasser in Lösung gebracht, die Lösung wird auf 150 ml verdünnt und mit etwa 6—8 ml 50%iger Natriumacetatlösung auf p_H 4,9 $\pm$ 0,2 eingestellt. Nach Zusatz von 25 ml 5%iger methylalkoholischer Oxinlösung läßt man etwa 30 min bei 60—80° C stehen, filtriert danach heiß über ein 11 cm-Weißbandfilter in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben und wäscht mehrere Male heiß aus. Die abgekühlten Filtrate werden in 500 ml-Schüttelbirnen aus Jenaer Glas mit 20 ml 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung 1 min geschüttelt. Nun gibt man 20 ml $CHCl_3$ zu, schüttelt erneut 2 min, nach Phasenabtrennung wiederholt man den Vorgang durch Zugabe von je 10 ml Carbaminatlösung und 20 ml $CHCl_3$, danach extrahiert man noch 3—4mal mit je 10 ml $CHCl_3$. Die wäßrige Phase wird alsdann mit 30 ml Pufferlösung [450 ml 25%iges NH_4OH (mit bidest. Wasser bereitet) + 10 g NH_4Cl, mit bidest. H_2O auf 500 ml aufgefüllt, p_H 11,4 $\pm$ 0,1] und 5 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt und mit verd. Ammoniak auf p_H 10,6 $\pm$ 0,1 eingestellt. Man versetzt jetzt im 500 ml-Meßkolben mit 20,0 ml Reagenslösung (0,25 g Eriochromschwarz T in Methanol gelöst und damit auf 500 ml verdünnt, 2—3 Monate haltbar), füllt auf, mischt gut durch und photometriert die blaurote bis rote Färbung innerhalb 30 min bei 546 nm in 40 mm Schichtdicke gegen einen mehr blau gefärbten Blindansatz, der nur mit 2—3 ml Oxinlösung versetzt, den gesamten Analysengang einschließlich Chloroformextraktion mitgemacht hat. Zur vereinfachten Aufstellung der Einmeßkurve versetzt man steigende Mengen Magnesium-Testlösung (25 μg/ml) mit 1 ml Salzsäure (D 1,12), verdünnt auf 150 ml, stellt den p_H-Wert 4,9 ein, verdünnt auf 400 ml, gibt Pufferlösung p_H 11,4 und Kaliumcyanidlösung zu, bringt auf p_H 10,6, versetzt mit Reagenslösung und photometriert wie beschrieben gegen einen Blindansatz. Die Kurve reicht von 0—150 μg Mg/500 ml und erfüllt bis 80 μg das Lambert-Beersche Gesetz; darüber hinaus sind geringe Abweichungen zu beobachten. Die Oxinfällung und die Carbaminatextraktion im Analysengang haben den Zweck, die durch die Begleitelemente Al, Ca, Cr^{III}, Cr^{VI}, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, S, Ti^{IV} und V^{V} etwa verursachten Störungen zu beseitigen. Beleganalysen von

[1] Gießerei, Techn. wiss. Beih. Nr. 17, 939—941 (1957). Bundesanst. f. Materialprüf., Berlin-Dahlem.

[2] Pohl, H.: Metall **10**, 709 (1956); vgl. diese Z. **155**, 216 (1957).

[3] Pohl, H.: Aluminium **33**, 260 (1957).

[4] Pohl, H.: Diese Z. **155**, 263 (1957).

8 verschiedenen Gußeisen (mit 0,02—0,07% Mg) im Vergleich zu Schiedsanalysenverfahren zeigen gute Übereinstimmung. Der mittlere Analysenfehler liegt bei ± 10%. Zur Analyse von 3 Proben benötigt man etwa 5 Std. H. Pohl

Eisen, Stahl. *Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff in den nichtmetallischen Anteilen von Eisen und Stahl* werden nach H. Kamada, S. Toda und T. Nishiya[1] die Verbrennungsgase durch Kühlen mit flüssigem Sauerstoff gesammelt und unter Verwendung von Argon als Bezugsgas massenspektrometrisch analysiert. Bei Blindwerten von etwa 10 μg Kohlenstoff beträgt der Fehler bei Kohlenstoffgehalten von 0,1 mg 2—3%. 0,01% Kohlenstoff kann in reinem Eisen bei einer Einwaage von 1 g gut bestimmt werden. H. Garschagen

L. V. Zaslavskaja und N. M. Popova[2] bestimmen *gebundenen Kohlenstoff in niedriglegierten Konstruktionsstählen* auf colorimetrischem Wege, indem sie den aus dem Metall erhaltenen Carbidniederschlag in Salpetersäure lösen und die durch Eisen bedingte Färbung mit Phosphorsäure beseitigen. — *Analysengang.* Nach der anodischen Lösung der Stahlprobe spült man mit Wasser nach und reinigt vom Carbidniederschlag mit 20 ml Alkohol. Der Niederschlag auf dem Filter wird noch zweimal mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Dann wird er in 10 ml Salpetersäure (1 : 1) durch 20 min langes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, worauf man 3 g Kaliumnitrat zugibt und weitere 20 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlung gießt man die Lösung in einen Colorimetrierzylinder, gibt 7 ml konz. Phosphorsäure (D 1,7) dazu und füllt zum Colorimetrieren gegen eine Lösung bekannten Gehalts auf. Für die Eisenbestimmung kann man dieselbe Lösung benutzen, indem man sie in ein Becherglas gießt und eindampft, Nitrat und Schwefelsäure dazugibt und das Eisen bestimmt. — Die Methode wurde an Nickelstahlproben mit 0,41% C und 5,66% Ni und verschiedenen anderen Stahlsorten, die unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung unterworfen worden waren, erprobt. W. Böhm

Die photometrische Bestimmung von Stickstoff in Stahl wird nach H. Kamada und K. Satō[3] nach Überführung in Cyanid durch die Farbreaktion mit Pyridin und Pyrazolon ermöglicht. Die Methode liefert bei Stahlproben von 0,2—0,5 g Einwaage mit Stickstoffgehalten von etwa 0,005% sowie bei Proben mit 1—2% Stickstoff und 1—2 mg nichtmetallischen Bestandteilen gute Ergebnisse.
H. Garschagen

Eine Verdampfungsmethode zur spektralanalytischen Reinheitsprüfung von Nickel und Kupfer wenden A. A. Aripov und L. M. Ivancov[4] an. Es wurde ein FIAN-Verdampfer benutzt, die gepulverte Probe befindet sich in einem Kohlegefäß. Die Verdampfungstemperatur liegt für Cu zwischen 1100 und 2000° C für Ni zwischen 1200 und 2000° C. Die Metalldämpfe werden spektralanalytisch untersucht. Bei 1100° C verdampfen aus Kupfer die Beimengungen Ag, Bi, Mg, bei 1200° C erscheinen die Linien von Zn, Mn, Si und Pb. Die Linien von Sn, Sb und As werden im Spektrogramm nicht gefunden. Aus Nickel gehen bei 1100° bis 1200° C Bi, Pb, Cd und Zn, bei 1300° C Cu, Mg, Fe und Si, bei 1400 bis 1500° C Mn. Die Bestimmungsempfindlichkeit der Verunreinigungen in Ni und Cu ist tabellarisch wiedergegeben und liegt in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6}%.
W. Böhm

---

[1] Jap. Analyst **6**, 146—150 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.) Univ. Tokyo.

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 656—657 (1957). [Russisch].

[3] Jap. Analyst. **6**, 150—154 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.) Univ. Tokyo.

[4] Zavodskaja Laborat. **23**, 558—564 (1957) [Russisch]. Lebedev-Inst., Akad. Wiss. der UdSSR.

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Eine Farbreaktion zum Nachweis von einen isocyclischen Sechsring enthaltenden Barbituraten und Hydantoinen teilt G. BROCKELT[1] mit. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1—100 mg der zu prüfenden Substanz in einem Reagensglas mit 200 mg Kaliumnitrat und 20 Tropfen konz. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung 20 min lang im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Abkühlen in kleinen Anteilen 30 ml Wasser zu und überführt die Lösung in einen Schütteltrichter. Hier schüttelt man sie mit 30 ml Chloroform (I) aus, welches nach dem Abtrennen mit 10 ml Wasser gewaschen wird. Anschließend erfolgt die Ausschüttelung mit 30 ml Äther (II), der nach dem Abtrennen und Verwerfen der wäßrigen Phase ebenfalls mit 10 ml Wasser gewaschen wird. Nach dem Abdampfen beider Lösungsmittel nimmt man die Rückstände I und II in je 2 ml Aceton auf, überführt die Lösungen in je ein Reagensglas mit Schliffstopfen, fügt je 1 Tropfen 50%ige Natronlauge zu und schüttelt 2 min lang kräftig durch. In beiden Acetonlösungen treten jeweils für die verschiedenen Barbiturate charakteristische Färbungen auf. Einer umfangreichen Tabelle, die 24 Barbiturate berücksichtigt, sind folgende Angaben entnommen (für je 10 mg Substanz): *Luminal* I violett II schwach hellviolett, *Phanodorm* I rötlichbraun II braungelb, *Evipan* I violett (im durchscheinenden Licht dunkelrot) II gelblich, *Nirvanol* I orange II gelb. Liegen Mischungen der Barbiturate mit anderen Arzneistoffen vor, so treten Mischfarben auf (Tabelle im Original). K. SÖLLNER

Über die Analytik der Äthylcrotylbarbitursäure (Kalypnon, KA) berichtet W. HORSCH[2]. KA ist ein weißes, leichtes, bitter schmeckendes Pulver, das als Gemisch der cis-trans-Isomeren unscharf von 111—114° C schmilzt. Die eutektische Temperatur mit Benzil ist 78° C, mit Acetanilid 72° C. Die Schmelze zeigt nach der Glaspulvermethode d = 1,4925 bei 108° C. KA löst sich zu 1% in Wasser von 25° C, langsam in Chloroform bis zu 8%, gut in 1,2-Propylenglykol und sehr gut in Äther, Methanol, Äthanol und Aceton. Es läßt sich aus auf p_H 2 angesäuertem Organmaterial mit Äther oder Chloroform ausschütteln. Papierchromatographisch zeigt es, mit Isopropanol-Chloroform-25%igem Ammoniak (51 : 36 : 13) entwickelt, den R_f-Wert 0,67, wobei noch 20 μg durch Besprühen mit 1%iger Quecksilber(I)-nitratlösung nachweisbar sind. *Nachweismöglichkeiten.* Versetzt man 50 mg KA in 2 ml 1%iger methanolischer Kobaltnitratlösung mit 0,5 ml 10%iger methanolischer Piperidinlösung, so tritt bleibende Violettfärbung auf. — Die mit 3 Tropfen Pyridin versetzte Lösung von 20 mg KA in 1 ml Chloroform ergibt beim Schütteln mit 2 ml 1%iger Kupfersulfatlösung eine blaue wäßrige und violette organische Phase. — KA entfärbt in schwefelsäurehaltiger, warmer, wäßriger Lösung Kaliumpermanganat. — 5 ml der kalt gesättigten wäßrigen Lösung zeigen auf Zusatz von 1 Tr. Millons-Reagens eine voluminöse weiße Fällung. — *Bestimmungsmethoden.* KA kann acidimetrisch, bromometrisch, argentometrisch (Verfahren im Original) sowie in nichtwäßrigem Lösungsmittel titriert werden. Zur Durchführung des letzten Verfahrens löst man 0,2 g KA in 10 ml Dimethylformamid (DMF) und titriert nach Zugabe von 5 Tr. einer 1%igen Lösung von Thymolblau in DMF mit 0,1 n Natriummethylatlösung (s. unten) rasch und ohne starkes Schütteln bis zum Farbumschlag nach Dunkelblau. 1 ml 0,1 n Natriummethylatlösung $\cong$ 21,023 mg KA. *0,1 n Natriummethylatlösung.* Man löst 2,3 g Natriummetall unter Kühlung in 300 ml absolutem Methanol, füllt mit Benzol auf 1000 ml auf und stellt gegen eine Lösung von 0,12 g reinster Benzoesäure in 10 ml DMF mit Thymolblau als Indicator ein. K. SÖLLNER

[1] Pharmazie **12**, 215—219 (1957). Univ. Greifwald.

[2] Pharmazie **12**, 122—125 (1957). Pharm. Inst., Univ. Leipzig.